

DIE
RATIONELLEN FORMELN

DER
CHEMIE

AUF GRUNDLAGE
DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

ENTWICKELT

VON

BARON N. DELLINGSHAUSEN.

ZWEITER THEIL.

ORGANISCHE VERBINDUNGEN.

HEIDELBERG.

CARL WINTER'S UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.

1877.

ALLE RECHTE VORBEHALTEN.

Die rationellen Formeln der Kohlenstoff- Verbindungen.

1) Das mechanische Aequivalent des Kohlenstoffs. Die Aufgabe dieses Werkes — wie der übrigen von mir veröffentlichten Arbeiten — ist die Bekämpfung der atomistischen Theorie, weil sie, meiner Ansicht nach, nicht allein den metaphysischen Vorstellungen widerspricht, welche man sich über das Wesen der Materie zu bilden hat, sondern auch für die verschiedenen Naturerscheinungen keine genügenden Erklärungen zu liefern vermag. Zwar berufen sich die Anhänger der atomistischen Theorie auf die Volumänderungen der Körper und auf die chemischen Gesetze der bestimmten und multiplen Gewichtsverhältnisse, als auf einen Beweis, dass die Körper aus discreten Massentheilchen bestehen; ich glaube dagegen, diese Behauptung durch den Nachweis entkräftet zu haben, dass das Volum der Körper von der Grösse, Form und Anzahl ihrer Vibrationsatome abhängig ist, und dass die Gewichtsmengen, nach welchen sich die Körper mit einander vereinigen, oder die chemischen Aequivalente, als Träger äquivalenter Bewegungen, auch ohne atomistische Zusammensetzung genau bestimmt sind.

Ihren Gipfelpunkt erreicht die atomistische Theorie in der modernen chemischen Strukturtheorie, und diese findet ihre Hauptstütze in der Erklärung der organischen Kohlenstoffverbindungen. Der Nachweis, dass eine andere Theorie die rationellen Formeln dieser Verbindungen ohne Voraussetzung von Molecülen zu entwickeln vermag, wäre daher die beste Waffe gegen die atomistische Theorie. Das ist die Aufgabe der nachfolgenden Blätter.

Die Strukturtheorie lässt sich nicht durch Thatsachen widerlegen, weil sie nur eine Kette von Hypothesen ist und auf keinen directen Beobachtungen beruht. Dass die Körper aus Atomen oder Molecülen be-

stehen, dass die Atome eine anziehende Kraft auf einander ausüben, dass die Atome sich zu Molecülen vereinigen, dass die mehrwerthigen Atome sich gegenseitig neutralisiren, dass die ungesättigten Verbindungen die Stelle der einfachen Radicale vertreten, das sind die nicht weiter begründeten Voraussetzungen, mit deren Hülfe die Strukturtheorie scheinbar mit Leichtigkeit die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu erklären vermag. Man hat nur zu diesem Zweck die Kohlenstoffatome etwas auseinanderzurücken oder zusammenzuschieben und behält dann zum Binden der übrigen Bestandtheile die erforderliche Anzahl freier Affinitäten nach. Daraus wird auf die Richtigkeit der Strukturtheorie geschlossen, dabei aber der Umstand unberücksichtigt gelassen, dass ihre Grundlage selbst aus lauter unbewiesenen Hypothesen besteht.

Ganz anders verfährt dagegen die von mir im ersten Theile dieses Werkes entwickelte mechanische Theorie. Sie erkennt keine Hypothesen an, sondern geht von einem einzigen, durch die Erhaltung der Bewegungsenergie und alle Resultate der mechanischen Wärmetheorie bewiesenen, obersten Grundsatz aus, dass die Eigenschaften der Körper durch ihre inneren Bewegungen bestimmt werden. Von diesem Grundsatz aus entwickeln sich folgerichtig alle chemischen Gesetze.

Wenn die Eigenschaften der Körper durch ihre inneren Bewegungen bestimmt werden, so folgt daraus, dass die chemische Vereinigung zweier Körper, welche durch die Ausgleichung ihrer Eigenschaften einen dritten, von seinen Bestandtheilen völlig verschiedenen Körper hervorbringen, nur eine Ausgleichung ihrer inneren Bewegungen ist, bewirkt durch die Vereinigung derselben zu resultirenden Bewegungen, durch welche die Eigenschaften des neu gebildeten Körpers bestimmt werden.

Wenn die chemische Vereinigung zweier Körper eine Vereinigung ihrer inneren Bewegungen ist, so kann auch die gegenseitige Vertretung der Körper in den Verbindungen nur auf die Weise erfolgen, dass die Bewegungen des einen Körpers an die Stelle der Bewegungen eines andern Körpers treten.

Bewegungen können sich aber nur unter der Bedingung gegenseitig vertreten, wenn sie mechanisch äquivalent sind. Daraus

ergibt sich eine einfache Definition für die chemischen Aequivalente; sie sind Träger äquivalenter Bewegungen oder: die chemischen Aequivalente sind Gewichtsmengen, welche einen gleichen Vorrath an innerer Arbeit in die Verbindung mit einer gleichen Gewichtsmenge eines anderen Körpers mit sich bringen; sie sind dadurch genau bestimmt.

Darauf folgt der streng theoretische Beweis (s. erster Theil, S. 30), dass die Gewichtsmengen, nach welchen die Körper sich in den Verbindungen vertreten, auch die Gewichtsmengen sind, nach welchen sie sich mit einander vereinigen. Die Verbindungen der Körper erfolgen also nur nach chemischen Aequivalenten, und da diese genau bestimmt sind, so ist dadurch das Gesetz der bestimmten Verbindungsgewichte auch ohne Hülfe der Atome bewiesen.

Aus diesem Gesetze folgt dann weiter, dass, wenn die Körper sich nur nach chemischen Aequivalenten mit einander vereinigen, je zwei Elemente überhaupt nur eine directe Verbindung mit einander eingehen können und dass daher die übrigen Verbindungen derselben Elemente nur Verbindungen eines bereits zusammengesetzten Körpers mit einem seiner Bestandtheile sind. Dieses rein theoretische Gesetz, welches dem bisher anerkannten Multiplengesetze widerspricht, haben wir im ersten Theile bei den unorganischen Verbindungen mit wenigen, noch zu erklärenden Ausnahmen durchgeführt und daher auch seine thatsächliche Gültigkeit bewiesen.

Durch die chemischen Zeichen für die Elemente haben wir jedoch nicht die chemischen Aequivalente bezeichnet, sondern solche Gewichtsmengen der Elemente, welche entweder im Gas- oder Dampfzustande gleiche Volumen einnehmen oder in zwei Volumen Dampf ihrer binären Verbindungen erster Ordnung enthalten sind, oder endlich bei den im Dampfzustande nicht bekannten Elementen solche Gewichtsmengen, welche sich mit den auf obiger Weise ermittelten als chemisch äquivalent erweisen. Für diese Gewichtsmengen haben wir ferner die in der Chemie übliche Bezeichnung, der Atom- oder Moleculargewichte, als eine Hypothese in sich enthaltend, verworfen und statt dessen den Ausdruck mechanische Aequivalente im freien Zustande gewählt, weil es sich aus der mechanischen Wärmetheorie herausgestellt hat, dass gleiche Volumen der permanenten Gase einen gleichen Vorrath an innerer Arbeit in sich enthalten.

Unsere chemischen Zeichen sind daher Repräsentanten gewisser Bewegungen und haben sowohl eine quantitative, als auch qualitative Bedeutung, indem die durch sie dargestellten Bewegungen einerseits an bestimmte Gewichtsmengen gebunden sind, andererseits aber durch sie auch die Eigenschaften der Körper bedingt werden.

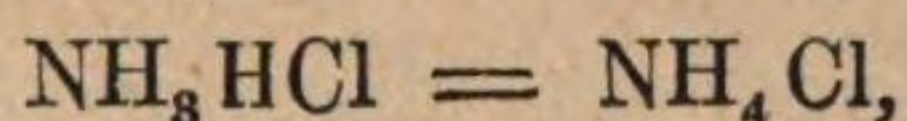
Da die mechanischen Aequivalente solche Gewichtsmengen sind, welche im Dampfzustande gleiche Volumen einnehmen, die chemischen Aequivalente dagegen solche Gewichtsmengen, nach welchen die Körper sich mit einander vereinigen, so sind Beide genau von einander zu unterscheiden. Ein Volum Sauerstoff, welches im freien Zustande mechanisch äquivalent mit einem Volumen Wasserstoff ist, verbindet sich mit zwei Volumen Wasserstoff zu Wasser. In demselben Verhältnisse erfolgt auch — wie wir es häufig bei den organischen Verbindungen erkennen werden — die Vertretung des Wasserstoffs durch Sauerstoff. Zwei Volumen Wasserstoff sind folglich in den Verbindungen mechanisch äquivalent mit einem Volumen Sauerstoff, oder allgemein: die chemischen Aequivalente sind mechanische Aequivalente nicht im freien Zustande, sondern in den Verbindungen.

Damit aber zwei Volumen Wasserstoff im Wasser mechanisch äquivalent mit einem Volumen Sauerstoff, drei Volumen Wasserstoff im Ammoniak mechanisch äquivalent mit einem Volumen Stickstoff werden, müssen mit ihnen bei ihrem Eintritte in die Verbindungen gewisse Veränderungen vor sich gehen, durch welche eine entsprechende Abnahme ihres Vorraths an innerer Arbeit herbeigeführt wird. Diese Veränderungen werden theils durch die Ausstrahlung der chemischen Wärme, theils durch die im Moment der Vereinigung eintretende Veränderung in der Schwingungsdauer der Wärmevibrationen bewirkt. Durch eine Verdoppelung oder Verdreifachung der Schwingungsdauer tritt bei den Gasen eine Abnahme der Spannkraft auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Werthes ein, weil dann die Stöße der Wärmevibrationen, welche die raumerfüllende Kraft der Gase begründen, in derselben Zeit zwei- oder dreimal seltener erfolgen. Indem diese Veränderungen stets im Verhältnisse zu der Zahl der in eine Verbindung eintretenden mechanischen Aequivalente stattfinden, so ist die Folge davon, dass jeder Bestandtheil in die Verbindung immer nur die raumerfüllende Kraft zu einem Volumen mitbringt, oder dass jedes Zeichen eines Elementes in den Formeln einem Volumen

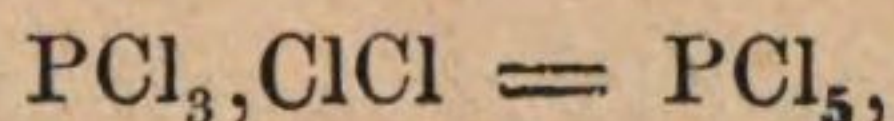
der Verbindung im Dampfzustande entspricht. Wir stellen daher an unsere rationellen Formeln die Forderung, dass sie durch die Zahl der nebeneinander stehenden Zeichen das Volum der Verbindungen im Dampfzustande angeben sollen, eine so erschwerende Bedingung, dass sie nur von einer auf richtiger Grundlage errichteten Theorie erfüllt werden kann.

Wegen der Verschiedenheit der chemischen und mechanischen Aequivalente stellte es sich ferner heraus, dass die mechanischen Aequivalente verschiedener Elemente eine verschiedene chemische Werthigkeit besitzen, die sich jedoch durch ganze Zahlen ausdrücken lässt. Wir unterschieden daher ein-, zwei- und dreiwertthige Körper, ohne uns eine Hypothese über dieses von einander abweichende Verhalten der Elemente zu erlauben.

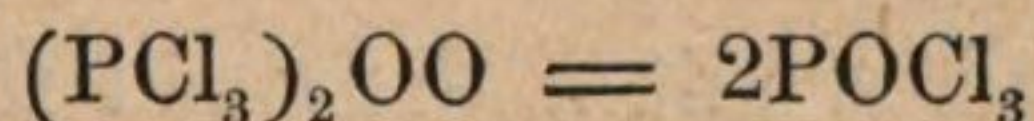
Unter genauer Berücksichtigung der aus den Wasserstoffverbindungen erkannten chemischen Werthigkeit mehrerer Gruppen von Elementen gelang es uns für dieselben die Verbindungen erster Ordnung zu ermitteln, sowie für einige Verbindungen zweiter Ordnung unter Berücksichtigung ihrer Dampfdichtigkeit die rationellen Formeln aufzustellen. Von diesen Verbindungen zweiter Ordnung hoben wir besonders hervor: den Salmiak oder Chlorwasserstoffammoniak



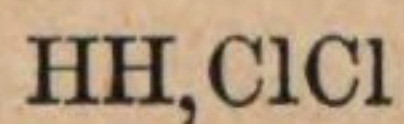
das Phosphorchlorid



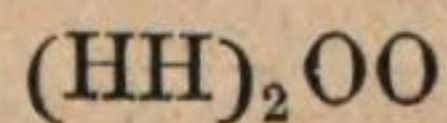
das Chlorphosphoroxyd



und erkannten, indem wir diese Formeln mit den verdoppelten Formeln des Chlorwasserstoffs

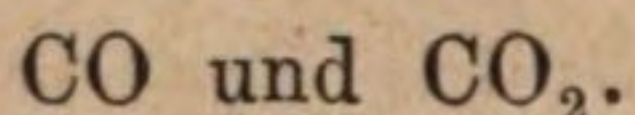


und des Wassers



verglichen, dass die zusammengesetzten Radicale in den Verbindungen die Stelle des Wasserstoffs einnehmen. Wir schlossen daraus, dass alle zusammengesetzten Körper einwerthig sind und dass sie ihre Verbindungen unter einander, wie im Salmiak, und mit den einwerthigen Halogenen, wie im Phosphorchloride, nach gleichen mechanischen Aequivalenten, mit den zweiwerthigen Amphigenen aber, wie im Chlorphosphoroxyd, nach dem Wassertypus eingehen. —

Unter der Anleitung dieser, hier in aller Kürze wiederholten Gesetze haben wir im ersten Theile die rationellen Formeln für eine grosse Anzahl anorganischer Verbindungen aufgestellt; es handelt sich jetzt darum, dasselbe für die organischen Kohlenstoffverbindungen zu leisten. Dazu bedürfen wir vor Allem der Kenntniss des mechanischen Aequivalentes des Kohlenstoffs. Es fehlt aber die entscheidende Thatsache: die beobachtete Dampfdichtigkeit dieses Elementes. Dagegen sind viele Verbindungen des Kohlenstoffs im Dampfzustande bekannt, aus welchen das mechanische Aequivalent des Kohlenstoffs in derselben Weise bestimmt werden kann, wie wir es bereits für mehrere andere, im Dampfzustande nicht bekannte Elemente gethan haben. Zu dieser Bestimmung sind aber die dampfförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff und mit den Halogenen nicht geeignet, weil bei ihrer grossen Anzahl auf den ersten Blick nicht erkannt werden kann, welche von ihnen als Verbindungen erster Ordnung aufzufassen sind. Es sind dagegen nur zwei Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff bekannt: das Kohlenoxyd und die Kohlensäure. Beide treten in Gasform auf. Untersuchen wir den Gehalt an Kohlenstoff in zwei Volumen dieser Verbindungen, so finden wir im Kohlenoxyde 12 Gewichtstheile Kohlenstoff mit 16 Gewichtstheilen Sauerstoff, also genau mit einem mechanischen Aequivalent, in der Kohlensäure dagegen dieselbe Gewichtsmenge Kohlenstoff mit zwei mechanischen Aequivalenten Sauerstoff verbunden. Die Gewichtsmenge $C = 12$ bezeichnen wir daher als das mechanische Aequivalent des Kohlenstoffs und erhalten demnach für das Kohlenoxyd und die Kohlensäure zunächst die empirischen Formeln



Um die rationellen Formeln dieser Verbindungen aufzustellen, d. h. um zu entscheiden, welche von ihnen als Verbindung erster Ordnung, welche als zweiter Ordnung zu betrachten ist, müssen wir zuerst die chemische Werthigkeit des Kohlenstoffs, $C = 12$, ermitteln. Nach den empirischen Formeln erscheint der Kohlenstoff in dem Kohlenoxyde, CO , als zweiwerthig, in der Kohlensäure, CO_2 , als vierwerthig. — *Kekulé* hat sich in seinem Lehrbuche der organischen Verbindungen für die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ausgesprochen, weil in den meisten Verbindungen, in welchen die Moleculartheorie nur ein Atom Kohlenstoff voraussetzt, dieses durch vier Verwandtschaftseinheiten gesättigt zu sein scheint, so z. B. im

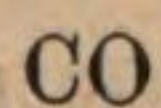
Grubengas	CH_4
Methylchlorid	CH_3Cl
Chloroform	CHCl_3
Chlorkohlenstoff	CCl_4
Kohlensäure	CO_2
Phosgengas	COCl_2
Schwefelkohlenstoff	CS_2
Blausäure	CNH
Chlorcyan	CNCl

Diese Ansicht *Kekulé's* ist von den meisten übrigen Chemikern ohne weitere Kritik angenommen worden. Der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs widerspricht aber die Zusammensetzung des Kohlenoxyds, CO ,

welches daher in der Strukturtheorie für eine ungesättigte Verbindung erklärt wird, ebenso die Zusammensetzung aller Kohlenwasserstoffe, welche verhältnissmässig weniger Wasserstoff als das Grubengas in sich enthalten und in welchen daher eine gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden muss.

Es scheint mir, dass von der willkürlichen Schreibart der Formeln aus auf die chemische Werthigkeit eines Elementes nicht geschlossen werden kann, sondern dass dabei die Berücksichtigung aller bei der Bildung der Verbindungen obwaltenden Umstände erforderlich ist.

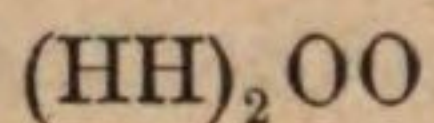
Nun finden wir aber, dass das Kohlenoxyd beim Verbrennen der Kohle unter mässigem Luftzutritte entsteht, die Kohlensäure sich aber erst beim freien Luftzutritte oder beim Verbrennen des Kohlenoxyds bildet. Ebenso wird das Kohlenoxydgas durch Wasserdampf in der Glühhitze unter Freiwerden von Wasserstoff fast vollständig in Kohlensäure umgewandelt. Umgekehrt wird die Kohlensäure durch starkes Erhitzen theilweise in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt oder desoxydirt, wenn man sie durch einen Flintenlauf nicht allein über glühende Kohlen, sondern auch über Eisenfeile leitet. Durch Oxydation des Kohlenoxyds entsteht also Kohlensäure, durch Desoxydation der Kohlensäure wieder Kohlenoxyd. Von diesen beiden Verbindungen ist daher das Kohlenoxyd die directe Verbindung erster Ordnung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff. Seine empirische Formel



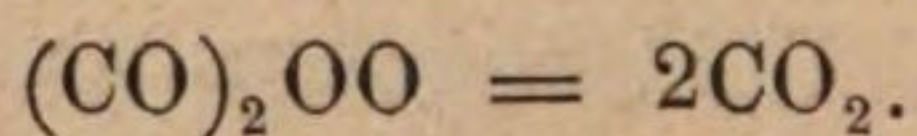
ist zugleich seine rationelle Formel. Sie bedeutet nach den im ersten Theile ausführlich entwickelten Grundsätzen, dass die inneren Beweg-

ungen eines in diesem Falle allerdings nur hypothetischen Kohlenstoffdampfes sich mit den inneren Bewegungen des Sauerstoffs zu resultierenden Bewegungen vereinigt haben und dass dadurch ein neuer Körper, das Kohlenoxydgas, gebildet worden ist. Die Dichtigkeit des Kohlenoxydes ist gleich 14, halb so gross als das nach obiger Formel berechnete Gewicht 28 der Verbindung. Die Verbindung CO nimmt daher, der Zahl der in ihr enthaltenen Zeichen entsprechend, zwei Volumen ein. Da die raumerfüllende Kraft zu einem Volumen bereits von dem Sauerstoff, $O = 16$, hergegeben wird, so kann die raumerfüllende Kraft zu dem zweiten Volumen nur von den inneren Bewegungen des Kohlenstoffs, $C = 12$, herkommen, welche daher auch in Gemeinschaft mit den inneren Bewegungen des Sauerstoffs in zwei Volumen dem äusseren Drucke das Gleichgewicht halten. Das Kohlenoxyd ist demnach die Verbindung erster Ordnung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff nach einfachen mechanischen Aequivalenten. Der Kohlenstoff $C = 12$ erweist sich in ihr als gleichwerthig mit dem Sauerstoff und ist daher zweiwerthig und nicht vierwerthig, wie es in der Strukturtheorie angenommen wird. —

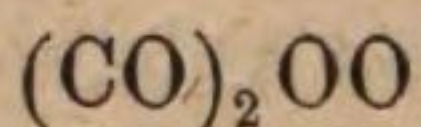
Das Kohlenoxyd ist dagegen nach unserer Theorie als ein zusammengesetzter Körper einwerthig und kann daher sich mit dem zweiwerthigen Sauerstoff nur nach dem Wassertypus verbinden. Ersetzen wir in der verdoppelten Formel des Wassers



den Wasserstoff durch die Formel des Kohlenoxydgases, so erhalten wir die rationelle Formel der Kohlensäure

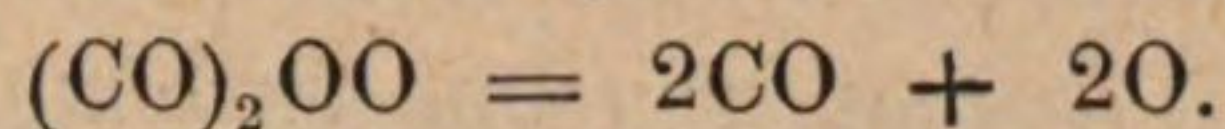


Diese Formel zeigt uns, dass die Kohlensäure durch die Vereinigung der inneren Bewegungen des Kohlenstoffoxyds mit denen des Sauerstoffs entsteht, dass das Kohlenoxyd mit einem doppelt so grossen Volumen wie der Sauerstoff in die Verbindung eintritt, dass es durch die Verdoppelung der Schwingungsdauer seiner Wärmevibrationen seine raumerfüllende Kraft von 4 auf 2 Volumen herabsetzt und dass es dann in Verbindung mit 2 Volumen Sauerstoff 4 Volumen Kohlensäure bildet. In der That berechnet sich das Gewicht der Verbindung nach der Formel

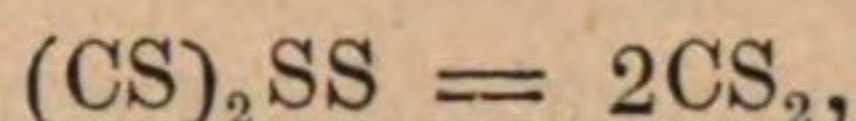


auf 88, viermal so gross, als die beobachtete Dichtigkeit 22 des Kohlenensäuregases.

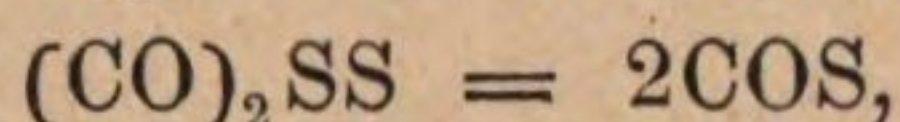
Der Kohlenstoff ist in der Kohlensäure ebenso zweiwerthig, wie im Kohlenstoffoxyde, da derselbe in ihr nur als Bestandtheil dieses letzteren enthalten ist. Deshalb ist auch zur Bildung der Kohlensäure zuerst die Entstehung des Kohlenoxyds erforderlich, wie denn die Kohlensäure auch in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt,



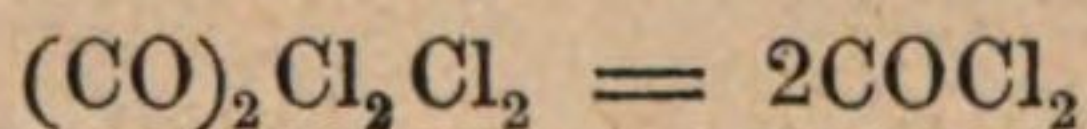
Von der Kohlensäure lassen sich auch die übrigen anorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs ableiten, so der Schwefelkohlenstoff



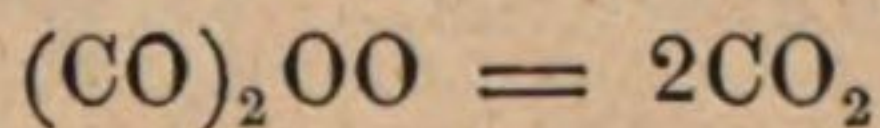
welcher durch directe Verbindung der Kohle mit Schwefel bei hinreichend hoher Temperatur entsteht und dessen Formel man erhält, wenn man in der Formel der Kohlensäure den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt. Die Dampfdichtigkeit des Schwefelkohlenstoffs ist gleich 49, das Gewicht der Verbindung 196. Ferner das Kohlenoxysulfid



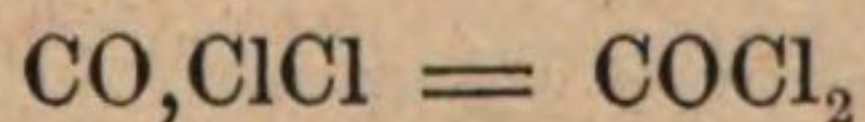
welches sich durch directe Vereinigung des Kohlenoxyds mit Schwefeldampf nach dem Wassertypus bildet und als Kohlensäure betrachtet werden kann, in welcher der ausserradicale Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Lässt man endlich zu Kohlenoxydgas ein gleiches Volum trocknes Chlorgas treten und setzt man das Gemenge den Sonnenstrahlen aus, so verbinden sich die Gase rasch, die grünlichgelbe Farbe des Chlors verschwindet und das Volumen wird auf die Hälfte reducirt. Wegen dieser Condensation müssen wir dem entstehenden Chlorkohlenoxyde oder Phosgengase die Formel



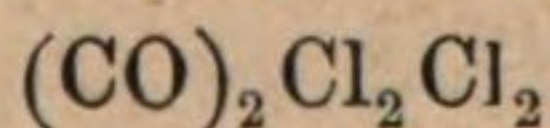
geben, welche sich auch von der Formel der Kohlensäure



ableiten lässt, wenn man in dieser den ausserradicalen Sauerstoff durch eine chemisch äquivalente Menge Chlor ersetzt. Die einfachere Formel



würde die Dichtigkeit des Phosgengases nicht in richtiger Weise angeben, weil sie eine Verbindung ohne Condensation voraussetzt. Das Phosgengas



gibt uns einen neuen Typus von Verbindungen nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile, zu welchem wir im Verlaufe unserer theoretischen Untersuchungen bei

den organischen Kohlenstoffverbindungen vielfache Analogien finden werden.

Aus den gegebenen Beispielen geht hervor, dass die im ersten Theile entwickelten Grundsätze ihre volle, unbedingte Anwendung auf die unorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs finden. Dasselbe ist nun auch für die organischen Kohlenstoffverbindungen nachzuweisen. Die Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs ist dabei die Grundlage, von der aus wir die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln haben. Dass wir dabei zu Formeln gelangen werden, welche von den bisher üblichen bedeutend abweichen, ist vor auszusehen. Wir werden daher in derselben Weise, wie wir es bei den unorganischen Verbindungen gethan haben, unsere rationellen Formeln mit den bekannten Formeln früherer Theorien vergleichen, vorzugsweise mit denjenigen der Typentheorie, weil sich diese den unsrigen am meisten nähern.

2) Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} : Die Erkenntniss, dass das mechanische Aequivalent des Kohlenstoffs, $C = 12$, zweiwerthig ist, wird durch alle zur Methylenreihe gehörigen Kohlenwasserstoffe, welche der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entsprechen, bestätigt, da in allen diesen Verbindungen stets doppelt so viel mechanische Aequivalente des einwerthigen Wasserstoffs als des zweiwerthigen Kohlenstoffs enthalten sind. Diese Kohlenwasserstoffe sind die normalen, nach chemisch äquivalenten Gewichtsmengen gebildeten Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff; sie bilden die Grundlage unserer Classification und wir beginnen daher auch mit ihnen unsere Untersuchungen über die rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen. Zu der Methylenreihe werden gerechnet: (Siehe Tabelle auf Seite 11).

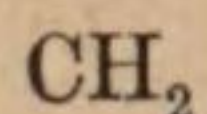
Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} begründen trotz ihrer Anzahl und ihrer Verschiedenheit keinen Widerspruch gegen das von uns aufgestellte Gesetz, dass für je zwei Elemente nur eine binäre Verbindung erster Ordnung möglich ist, weil in ihnen allen der Kohlenstoff und der Wasserstoff nach chemisch äquivalenten Mengen enthalten sind und sie selbst nur die verschiedenen Condensationen einer und derselben Verbindung des noch unbekannten Methylen sind. Aethylen ist Dimethylen, $(CH_2)_2$; Propylen ist Trimethylen, $(CH_2)_3$ u. s. w. Da nach unserer Theorie solche Condensationen nur durch eine veränderte Schwingungsdauer der Wärmevibrationen hervorgebracht werden,

Namen	Formel	Dichtigkeit	Gewicht	Volumen
Methylen	CH_2	"	14	"
Aethylen	C_2H_4	14,12	28	2
Propylen	C_3H_6	21,63	42	2
Butylen	C_4H_8	28,77	56	2
Amylen	C_5H_{10}	34,45	70	2
Hexylen	C_6H_{12}	41,50	84	2
Heptylen	C_7H_{14}	49,38	98	2
Octylen	C_8H_{16}	56,31	112	2
Nonylen	C_9H_{18}	64,80	126	2
Diamylen	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	70	140	2
—				
Ceten	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	115,62	224	2
—				
Ceroten	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}$	"	358	"
—				
Melen	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	"	420	"

solche Veränderungen aber ihrerseits nur nach Multiplen erfolgen können, so sieht man leicht ein, dass durch eine Verdoppelung der Schwingungsdauer der Wärmevibrationen aus dem Methylen, CH_2 , das Aethylen, C_2H_4 , durch eine Verdreifachung das Propylen, C_3H_6 , durch eine Vervierfachung das Butylen, C_4H_8 , u. s. w. entstehen müssen, d. h. polymere Verbindungen, die bei einer gleichen chemischen Zusammensetzung sich durch ihre ebenfalls nach Multiplen steigende Dampfdichtigkeit von einander unterscheiden. Indem die Formeln in der obigen Tabelle durch die den chemischen Zeichen des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs beigefügten Indices die Veränderungen in der Schwingungsdauer der Wärmevibrationen angeben, zeigen sie zugleich die eingetretenen Condensationen an und entsprechen solchen Gewichtsmengen, welche im Dampfzustande 2 Volumen einnehmen. Diese Formeln sind daher für uns die rationellen Formeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , während die Strukturtheorie wegen ihrer Voraussetzung eines vierwerthigen Kohlenstoffs gezwungen ist, bei der Aufstellung der rationellen Formeln dieser Verbindungen eine gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome vorauszusetzen. Bei der Wichtigkeit dieser Verbindungen für unsere Theorie ist es nothwendig, sie einzeln näher zu untersuchen.

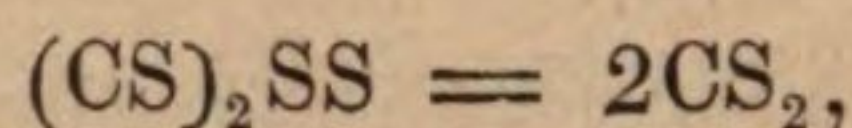
Methylen, CH_2 . Nach *Dumas* und *Péligot* sollte das Methylen entstehen, wenn man Chlormethyl durch eine glühende Porcellanröhre

leitet. *Regnault* bezweifelte schon die Existenz des Methylen und alle Versuche von *Perrot*, *Butlerow* und *Olewinsky*, es darzustellen, haben nur Vielfache desselben geliefert. Das Methylen wird deshalb gegenwärtig als unbekannt bezeichnet. Nach der Strukturtheorie, welche den Kohlenstoff als vierwerthig annimmt, wäre es, wie das Kohlenoxyd, eine ungesättigte Verbindung. Für uns wäre dagegen das Methylen

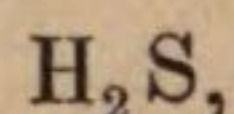


die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff nach chemischen Aequivalenten. Dennoch wird es sich herausstellen, dass das Methylen, wegen der Condensationsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , wie es im freien Zustande nicht bekannt ist, ebenso wenig auch in den Verbindungen vorkömmt, sondern in denselben nur nominell im condensirten Zustande als $(\text{CH}_2)_2$ vorausgesetzt werden kann.

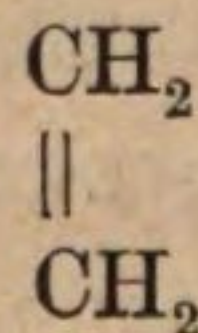
Aethylen, C_2H_4 . Das Aethylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, welches bei -110°C . durch starken Druck zur Flüssigkeit verdichtet werden kann. Es tritt nicht allein als Product der trockenen Destillation organischer Substanzen auf, sondern lässt sich auch auf synthetischem Wege darstellen. Wenn man Schwefelkohlenstoff,



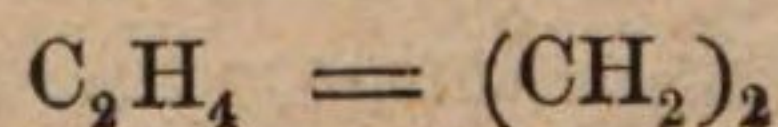
mit Schwefelwasserstoff,



gemischt, über glühende Metalle leitet, so wird der Schwefel diesen Verbindungen entzogen, während der Kohlenstoff und der Wasserstoff sich mit einander und zwar wegen der Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs nach dem Wassertypus vereinigen; es entsteht jedoch kein Methylen, sondern es wird, wie es aus der Dampfdichtigkeit der Verbindung hervorgeht, in Folge einer Condensation beider Bestandtheile Aethylen, C_2H_4 , gebildet. In der Strukturtheorie wird dem Aethylen die Formel

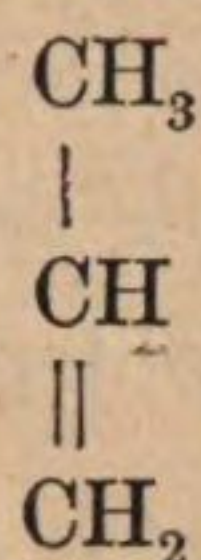


gegeben, d. h. es wird eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorausgesetzt, während die freibleibenden Affinitäten durch Wasserstoff gesättigt werden. Für uns ist das Aethylen

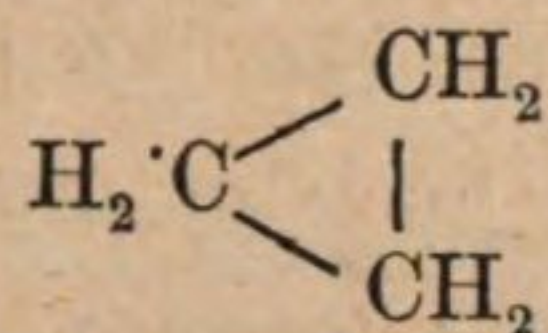


einfach Dimethylen.

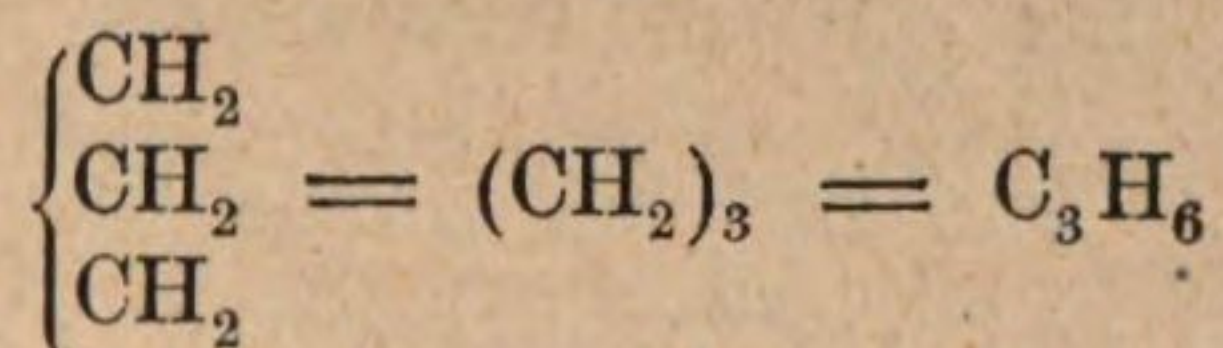
Propylen, C_3H_6 . Das Propylen wird häufig bei trockener Destillation der organischen Verbindungen neben Aethylen gebildet; es ist ein farbloses, dem ölbildenden Gase ähnliches, süsslich schmeckendes und erstickend riechendes Gas, welches sich nicht durch Kälte, wohl aber durch starken Druck zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. In der Strukturtheorie wird dem Propylen die Formel



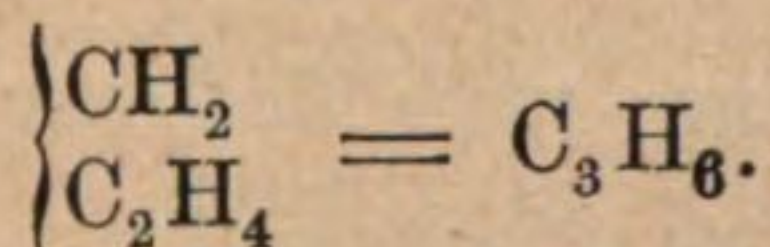
zugeschrieben, d. h. die unwahrscheinliche Voraussetzung gemacht, dass das mittlere Kohlenstoffatom einerseits mit zwei, andererseits mit einer Affinität an die beiden anderen Kohlenstoffatome gebunden ist. Auch wird die ringförmige Bindung



als möglich erachtet. Nach unserer Theorie ist das Propylen entweder Trimethylen



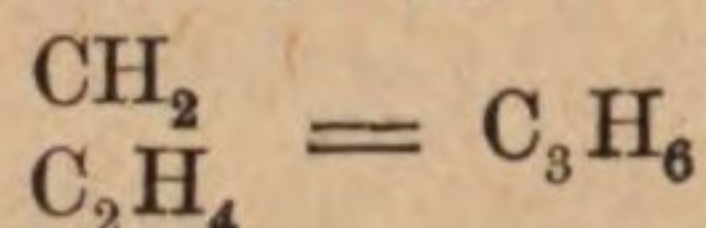
oder ein Methylen-Aethylen



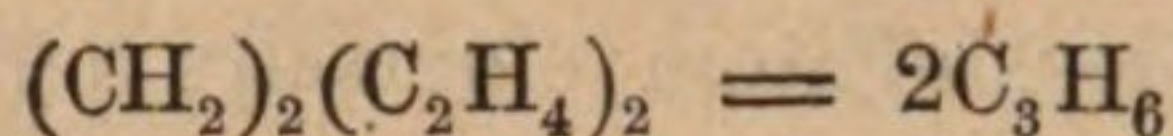
Die letzte Verbindung können wir auch als Isopropylen bezeichnen. Nach der ersten Formel wäre das Propylen ein dreifach condensirtes Methylen, die zweite Formel würde dagegen bedeuten, dass zwei Aequivalente Methylen sich zuerst unter Condensation zu Aethylen vereinigt haben und dass das so gebildete Aethylen sich dann mit einer weiteren mechanisch äquivalenten Menge Methylen wiederum unter Condensation zu Isopropylen verbunden hat. Nach der ersten Formel wären die Wärmevibrationen des Methylen in dem normalen Propylen mit einer dreifachen, nach der zweiten Formel in dem Isopropylen theils mit einer vierfachen, theils mit einer zweifachen Schwingungsdauer enthalten. Diese Verschiedenheit der inneren Bewegungen müsste nothwendig eine Verschiedenheit in den äussern Eigenschaften der beiden Verbindungen trotz ihrer gleichen chemischen Zusammensetzung begründen. Obgleich also theoretisch zwei

verschiedene Propylene sich vorhersehen lassen, so ist doch bis jetzt eine Verschiedenheit der Propylene verschiedener Darstellung mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden; es gibt aber Verbindungen des Propylens, welche eine solche Isomerie wahrscheinlich machen.

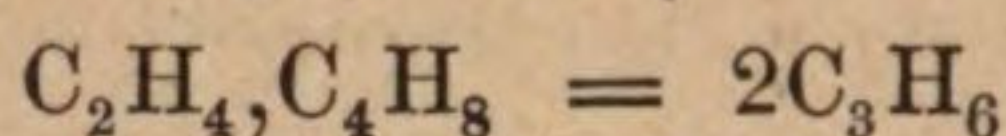
Nach der Bedeutung, welche wir dem Uebereinanderschreiben der chemischen Zeichen gegeben haben, dass dadurch in derselben Weise, wie durch die Beifügung eines Index, eine Verdoppelung der Schwingungsdauer und eine Condensation der Bestandtheile einer Verbindung angedeutet wird, könnte das Isopropylen



auch



geschrieben werden. Werden die Klammern aufgelöst, so stellt sich das Isopropylen als ein Aethylen-Butylen



heraus und wir erhalten dadurch ein Beispiel dafür, wie das Methylen nur durch die Schreibart der Formeln nominell in den Verbindungen vorausgesetzt wird, in der That aber nur als Dimethylen oder Aethylen in denselben enthalten ist.

Butylen, C_4H_8 . Das Butylen wurde zuerst von *Faraday* aus dem durch Destillation von Oel dargestellten Leuchtgase durch starken Druck ausgeschieden und später auch in anderen Leuchtgasen nachgewiesen. Die Butylene verschiedener Darstellung unterscheiden sich von einander durch ihre Siedepunkte. Um diese Isomerie zu erklären, werden ihnen nach der Strukturtheorie folgende Formeln ertheilt (Gmelin-Krauts Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. Erster Band S. 125).

1) CH_3

|

CH_2

|

CH

||

CH_2

aus normalem Butyljodid; durch Einwirkung von Zinkäthyl auf gebromtes Aethylen. Siedpunkt -5°C .

2) CH_3

|

CH

||

CH

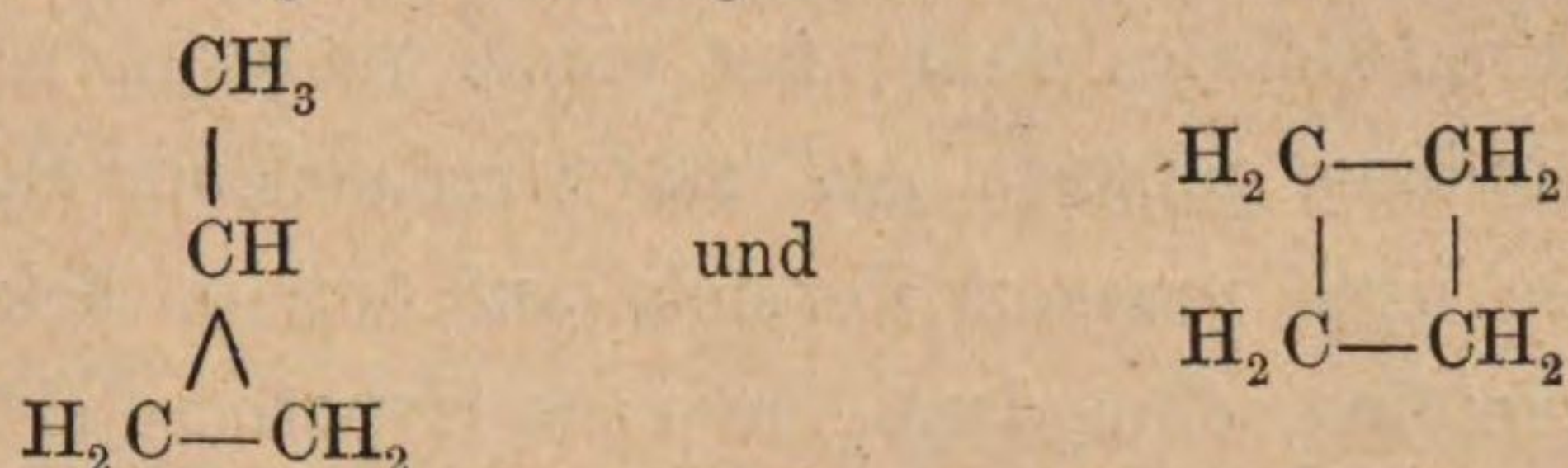
|

CH_3

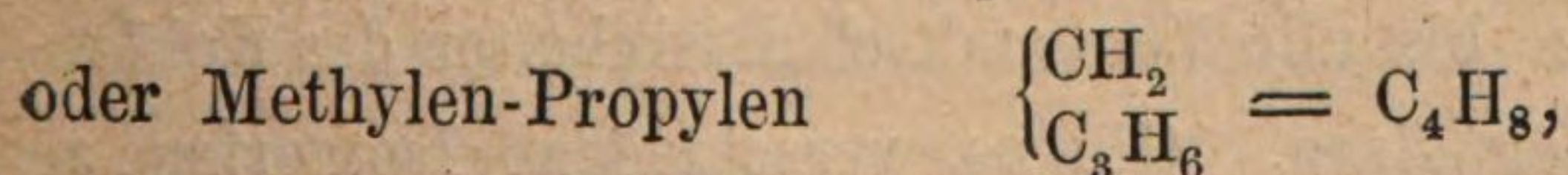
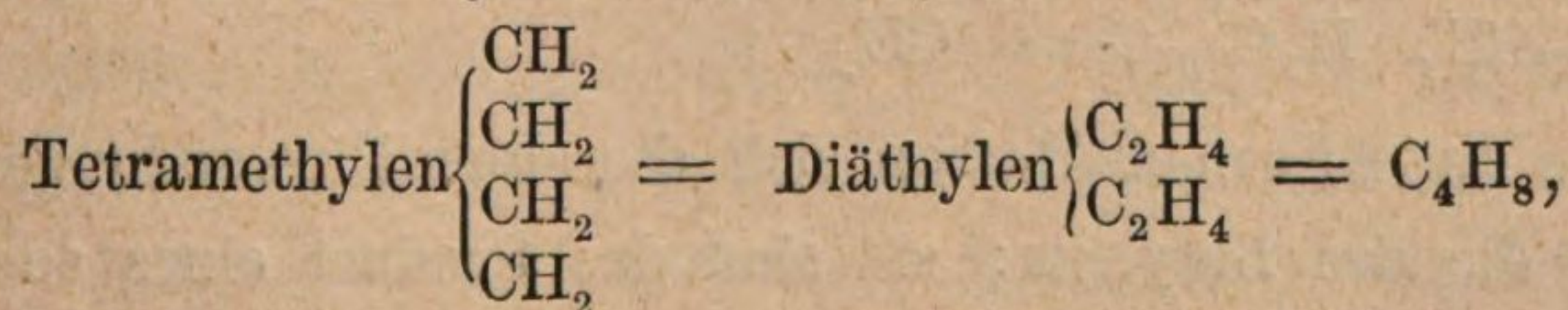
aus dem Butylalkohol, aus gechlortem Aether. Siedp. $1,6^\circ\text{C}$. Aus Erythrit. Siedpunkt 3°C .

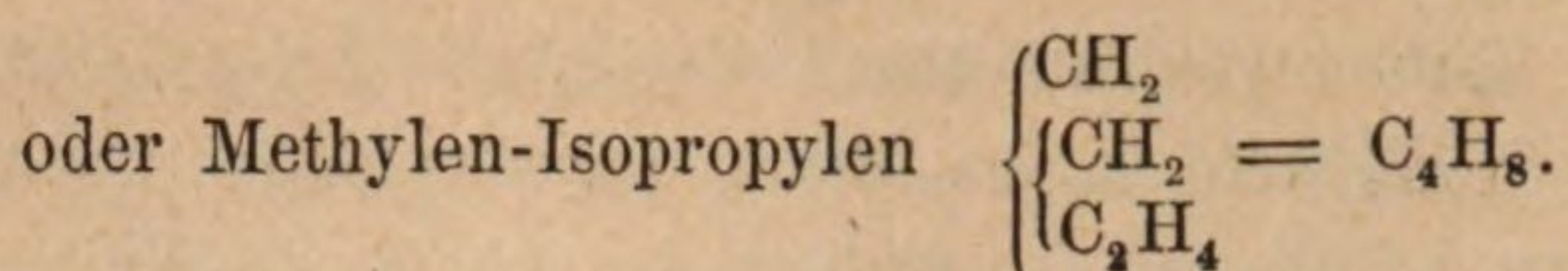
- 3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}$ aus Trimethylcarbinol. Siedpunkt -7 bis -8° .
 Durch Elektrolyse der durch Oxydation des gewöhnlichen käuflichen Amylalkohols erhaltenen Valeriansäure.

Bei Zulassung einer ringförmigen Bindung werden noch zwei andere Butylene als möglich vorausgesetzt.



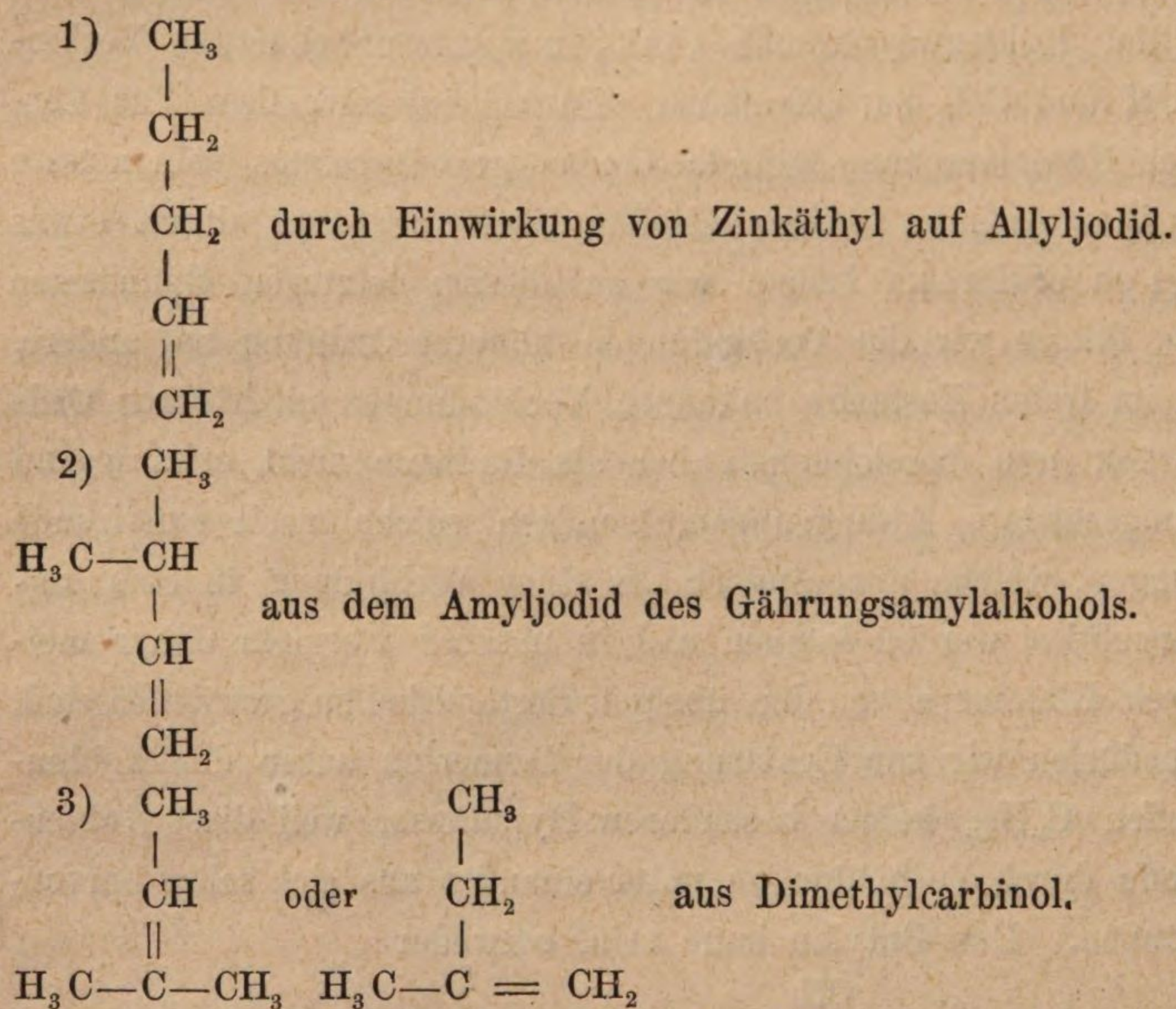
Sind aber diese Formeln überhaupt wahrscheinlich? Abgesehen von der willkürlichen und grundlosen Art, wie die Kohlenstoffatome bald einfach, bald doppelt mit einander verbunden werden, spricht sich in ihnen die Tendenz der modernen Chemiker aus, stets das Bekannte durch etwas Unbekanntes erklären zu wollen. Deshalb wird immer dort, wo Ammoniak enthalten ist, Ammonium, in den Hydraten ein Hydroxyd vorausgesetzt; ebenso werden die im freien Zustande dargestellten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} auf die unbekannten Verbindungen CH und CH_3 zurückgeführt. Es scheint mir, dass das Verfahren der Naturforschung gerade ein entgegengesetztes sein müsste und dass ihre Aufgabe darin besteht, das Unbekannte durch etwas Bekanntes zu erklären. Indem wir an diesem letzteren Grundsatz festhalten, führen wir die Verbindungen höherer Ordnung auf andere, ebenfalls im freien Zustande bekannte Verbindungen niedrigerer Ordnung zurück und bezeichnen daher als Radicale nicht etwa irgend welche ungesättigte Atomgruppen, sondern solche reell existirende Verbindungen, welche unverändert aus einer Verbindung in eine andere übergeführt werden können und in unseren Formeln daher meistens durch Klammern von den übrigen Bestandtheilen geschieden sind. Ebenso bedürfen wir zur Erklärung der Isomerien unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} keiner besonderen Hypothese, weil diese Kohlenwasserstoffe durch Verbindungen unter einander aus sich selbst hervorgehen können. Das Butylen kann sein, entweder





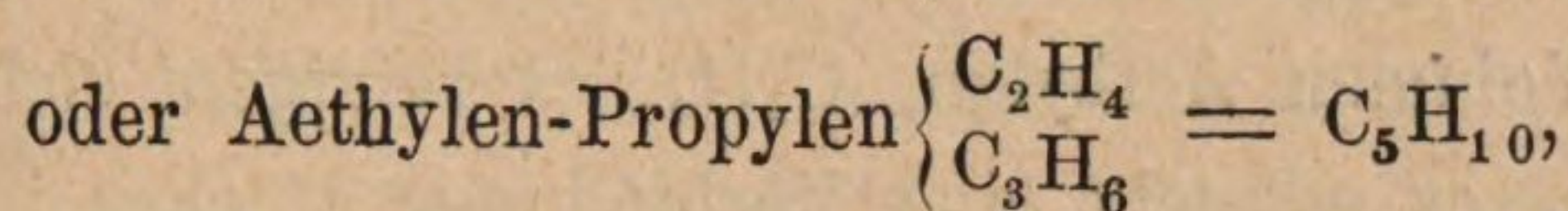
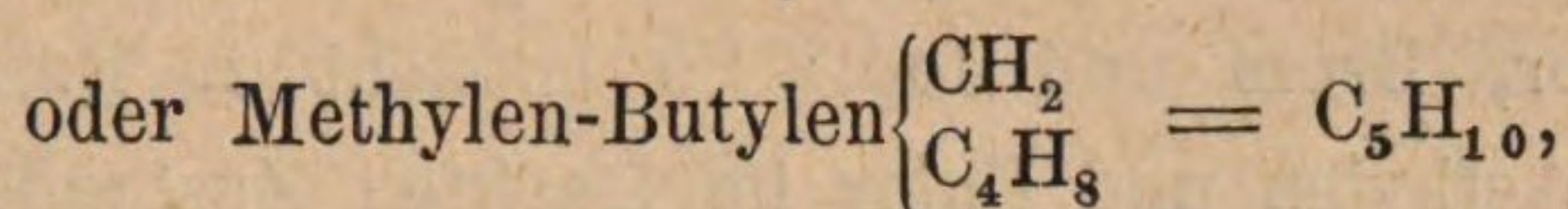
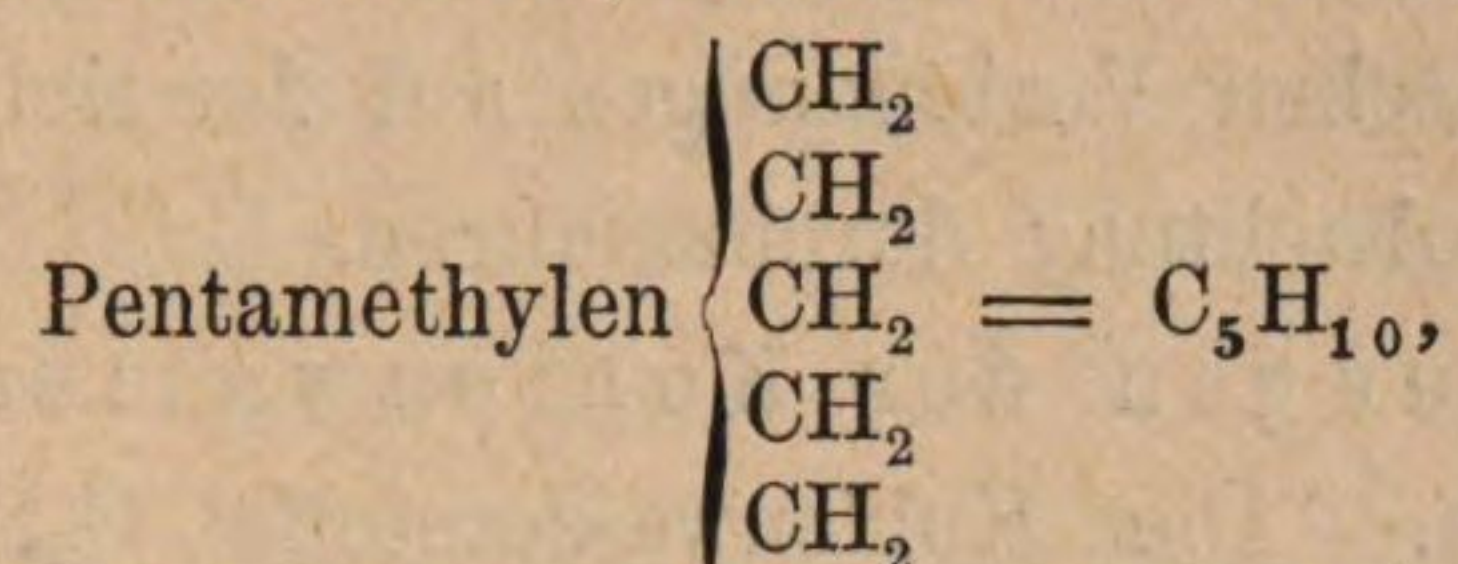
Die letzte Formel ist ebenfalls leicht verständlich. Durch die Klammern wird die Aufeinanderfolge der Vereinigung angezeigt; sie bedeuten, dass das Methylen sich zuerst mit Aethylen zu Isopropylen vereinigt und dieses dann mit einem weiteren Aequivalent Methylen in Verbindung getreten ist. Die verschiedenen Butylene werden auf diese Weise nach unseren Formeln auf bereits bekannte Verbindungen zurückgeführt, ohne dass eine neue Hypothese erforderlich wäre.

Amylen. C_5H_{10} . Das Amylen ist eine leicht bewegliche, aromatische, zugleich aber etwas unangenehm riechende Flüssigkeit; es wurde von Couërbe in einem durch Druck verdichteten Leuchtgase aufgefunden. Neben dem Amylen bilden sich polymere, weit weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe: Diamylen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, Triamylen $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$, Tetramylen $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$. Auch für das Amylen sind verschiedene Strukturformeln aufgestellt worden.



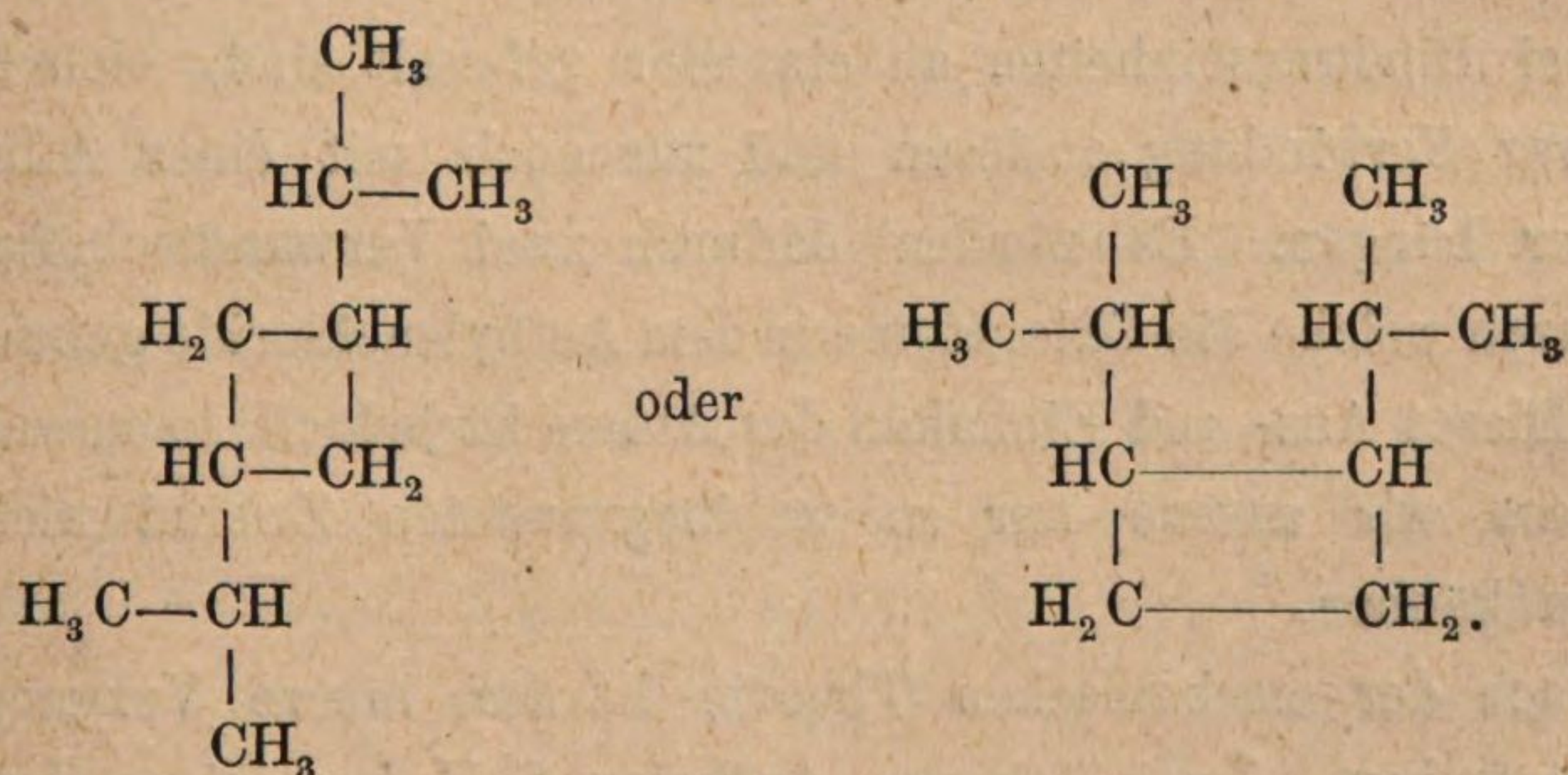
Gegen diese Formeln lassen sich dieselben Einwendungen erheben, wie gegen die des Butylens; sie sind das Product eines so lange andauernden Herumtappens, bis alle Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs sich als gesättigt erweisen. Gilt es, verschiedene Isomerien zu

erklären, so bleibt unsere Theorie hinter der Strukturtheorie nicht zurück. Das Amylen kann sein, entweder



wobei noch weitere Isomerien sich durch die verschiedene Zusammensetzung des Propylens und Amylens vorhersehen lassen.

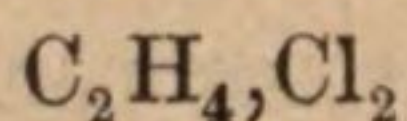
Die übrigen bereits genannten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} finden sich ebenfalls unter den Producten der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen. Es sind jedoch für sie Isomerien noch nicht nachgewiesen und daher liegt auch für uns keine Veranlassung vor, uns ausführlicher mit ihrer inneren Constitution zu beschäftigen. Nur für das Diamylen $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ hat *W. v. Schneider* (Ann. 1871, 157, 206) geglaubt, aus seinen Untersuchungen schliessen zu dürfen, dass es einer der beiden nachstehenden Constitutionsformeln entsprechen müsse:



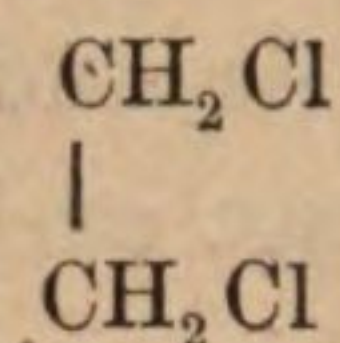
Ich glaube dagegen, dass ein Blick auf diese Formeln genügt, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass das Diamylen sicher nicht auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Die in diesem Paragraphen genannten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind, da sie den zweiwerthigen Kohlenstoff und den einwerthigen Wasserstoff nach chemisch äquivalenten Mengen in sich enthalten, die einzigen möglichen Verbindungen erster Ordnung dieser Elemente. Sie sind als Radicale in den höheren Kohlenstoffverbindungen enthalten und gestatten daher,

die rationellen Formeln dieser Verbindungen, ohne Voraussetzung besonderer hypothetischer Verbindungen, zu entwickeln und die Classification der organischen Verbindungen auf der sicheren Grundlage der Erfahrung und Beobachtung durchzuführen.

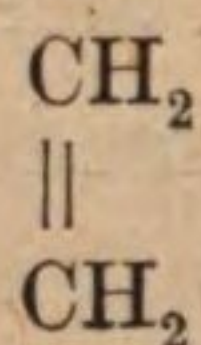
3) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Halogenen. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verbinden sich direct mit Chlor, Brom und Jod. So entsteht z. B. das Aethylenchlorid, wenn Aethylen und Chlor im feuchten Zustande auf einander wirken; zwei Volumen Aethylen, C_2H_4 , vereinigen sich dabei mit 2 Volumen Chlor, es entsteht eine Verbindung, welcher in der Typentheorie die Formel



gegeben wurde. In der Strukturtheorie wird die Constitution des Aethylenchlorids durch die Formel

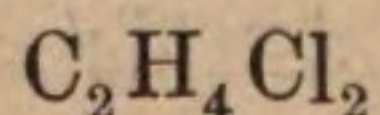


ausgedrückt, d. h. es wird angenommen, dass bei der Bildung dieser Verbindung die Kohlenstoffatome, welche im Aethylen

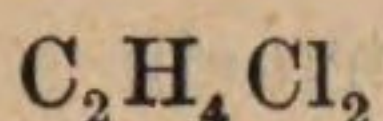


mit zwei Bindungseinheiten an einander gefesselt sind, sich theilweise aus ihrer Verbindung auslösen und nur noch mit einer Affinität aneinander hängen. Es werden dadurch zwei Verwandtschaftseinheiten frei, durch welche die Chloratome in dem Aethylenchloride gebunden werden. Dieses Aus- und Einhaken der Atome ist jedoch so unwahrscheinlich, dass wir unsere nur zu wohlbegründeten Zweifel nicht unterdrücken können.

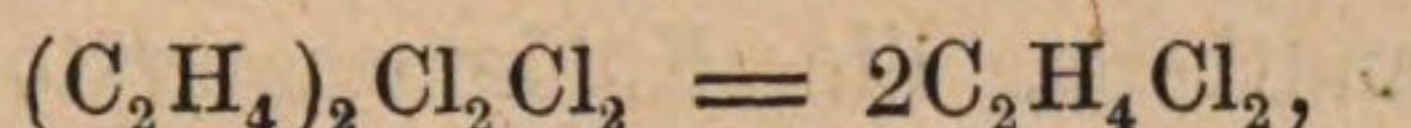
Nach der mechanischen Theorie ist der innere Vorgang bedeutend einfacher. Zwei Volumen Aethylen C_2H_4 vereinigen ihre inneren Bewegungen mit den inneren Bewegungen von 2 Volumen Chlor zu resultirenden Bewegungen und es entsteht dadurch eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel



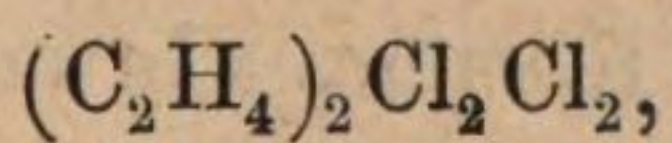
ausgedrückt wird. Untersuchen wir die Dampfdichtigkeit des Aethylenchlorids, so finden wir sie gleich 49, halb so gross als das nach obiger Formel berechnete Gewicht 99 der Verbindung. Die Gewichtsmenge



nimmt also im Dampfzustande nur zwei Volumen ein. Es ist folglich bei der Vereinigung des Aethylens mit Chlor eine Condensation von 4 Volumen der Bestandtheile auf 2 Volumen der Verbindung eingetreten. Um diese Condensation in der Formel des Aethylenchlorids anzudeuten, muss das Aethylen C_2H_4 in derselben verdoppelt werden und daher auch das Chlor, und wir erhalten dann die Formel

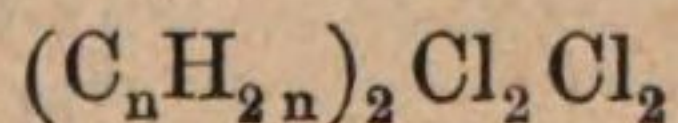


welche als seine wahre rationelle Formel uns einen vollen Aufschluss über die bei seiner Bildung obwaltenden Verhältnisse gibt. Die Formel lässt erkennen, dass 4 Volumen Aethylen, C_2H_4 , sich mit 4 Volumen Chlor, 4Cl , vereinigt haben, dass sie im Moment ihrer Vereinigung ihre Spannkraft auf die Hälfte herabsetzen, ein Vorgang, den wir beiden Bestandtheilen, da sie mit gleichen Volumen in die Verbindung eintreten, in gleichem Maasse zuschreiben und durch eine Verdoppelung der Schwingungsdauer ihrer Wärmevibrationen erklären. Aus $2(\text{C}_2\text{H}_4)$ wird $(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, aus 4Cl wird 2Cl_2 , und beide vereinigt bilden das Aethylenchlorid



in welchem der Widerstand gegen den äusseren Druck im Dampfzustande zur Hälfte vom Aethylen und vom Chlor geleistet wird. Die vier Zeichen, welche in der Formel nebeneinander stehen, verlangen vier Volumen und in der That berechnet sich jetzt das Gewicht der Verbindung viermal so gross als die beobachtete Dampfdichtigkeit der Verbindung.

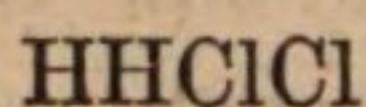
Das von dem Aethylenchloride soeben Gesagte gilt auch von allen übrigen Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Halogenen. Es sind stets Verbindungen nach gleichen mechanischen Aequivalenten unter Condensation beider Bestandtheile. Sie sind sämmtlich nach dem Typus des Aethylenchlorids oder allgemein nach dem Typus



gebildet, in welchem das Chlor auch durch Brom und Jod ersetzt sein kann, und die Aufstellung ihrer rationellen Formeln bietet daher — abgesehen von einigen noch zu erklärenden Isomerien — keine weiteren Schwierigkeiten dar.

Das Aethylen und die übrigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} werden in der Moleculartheorie als zweiatomige Radicale bezeichnet, weil

sie durch die Schreibart der Formeln scheinbar, wie die zweiwerthigen Amphigene zu ihren Verbindungen zwei Atomgewichte der einwerthigen Körper verlangen. Es ist jedoch leicht sich davon zu überzeugen, dass zwischen der sogenannten Zweiatomigkeit der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und der Zweiwerthigkeit der Amphigene ein himmelweiter Unterschied besteht. Die Amphigene verlangen für jedes Volum, mit welchem sie in die Verbindung eintreten, ein doppelt so grosses Volum des einwerthigen Bestandtheils, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verbinden sich mit den Halogenen nach gleichen Volumen im Dampfzustande oder nach gleichen mechanischen Aequivalenten. Bei der Vereinigung der Amphigene mit den einwerthigen Körpern tritt eine Condensation in dem Verhältnisse von 3 zu 2 ein; bei den Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit den Halogenen ist das Volum der Verbindung im Dampfzustande halb so gross, als das der Bestandtheile. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind folglich nicht zweiwerthig und noch viel weniger zweiatomig, weil dieser Ausdruck für uns begrifflos ist, sondern sie sind, weil sie sich mit den Halogenen nach gleichen mechanischen Aequivalenten vereinigen, mit diesen gleichwerthig und daher, wie alle zusammengesetzten Körper, einwerthig. Die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Halogenen unterscheiden sich von dem Chlorwasserstofftypus

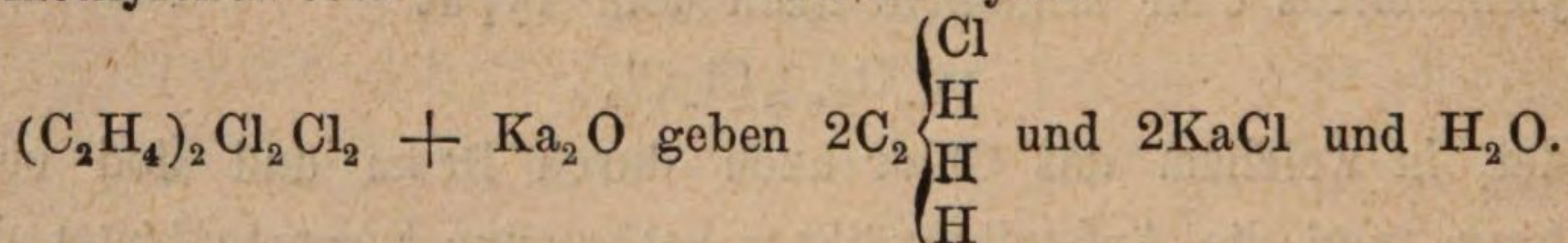


nur dadurch, dass bei ihrer Bildung durch Verdoppelung der Schwingungsdauer der Wärmevibrationen eine Abnahme der Spannkraft in beiden Bestandtheilen eintritt, wodurch eine Condensation in dem Verhältnisse von 2 zu 1 herbeigeführt wird.

Die Chloride und Bromide der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verlieren bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung einen Theil ihres Wasserstoffs, indem Substitutionsproducte gebildet werden, in welchen der ausgetretene Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt ist, z. B.

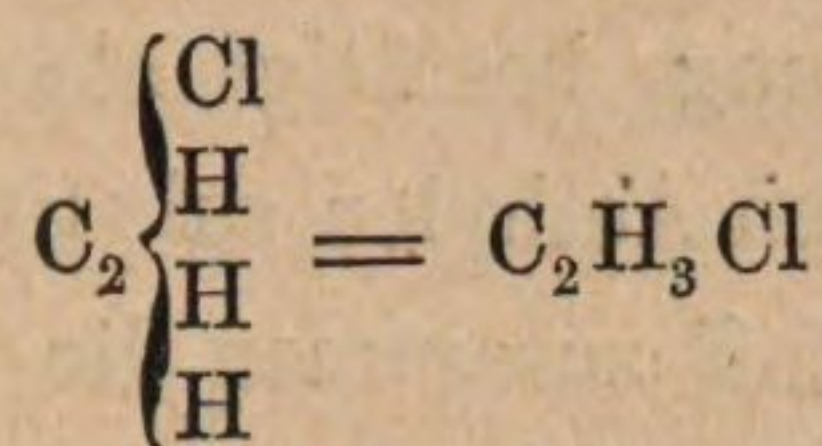
Aethylenchlorid

Chloräthylen

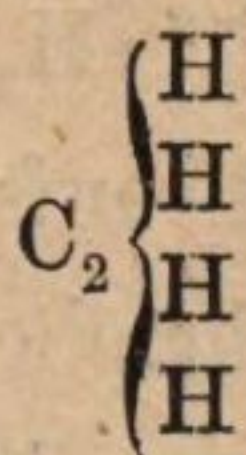


Der innere Vorgang ist augenscheinlich folgender: Das Kalium verbindet sich mit der Hälfte des Chlors zu Chlorkalium, $KaCl$, der von dem Kalium befreite Sauerstoff oxydirt einen Theil des Wasserstoffs im Radical C_2H_4 zu Wasser; der austretende Wasserstoff wird

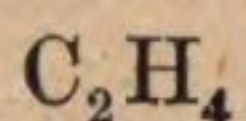
durch eine mechanisch äquivalente Menge Chlor ersetzt, wodurch die Verbindung



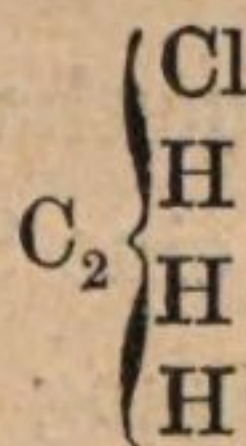
entsteht. Erklären wir zunächst die Bedeutung dieser Formel. Nach unserer, bereits im ersten Theile erläuterten Annahme, dass das Ueberschreiben der Zeichen dieselbe Bedeutung hat als das Beifügen eines Index, können wir das Aethylen auch



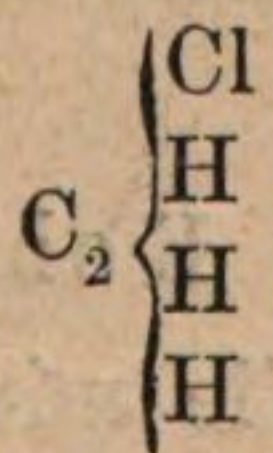
schreiben. Diese Formel zeigt ebenso, wie die Formel



an, dass der Wasserstoff in dem Aethylen mit einer vierfachen Schwingungsdauer der Wärmevibrationen enthalten ist, und dass jedes mechanische Aequivalent desselben die raumerfüllende Kraft nur zu einem Viertelvolumen hergibt. Wird nun bei der Bildung des Chloräthylens

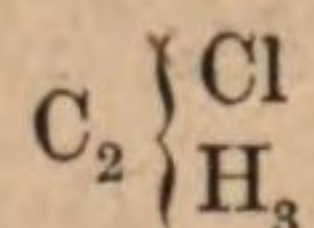


ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt, so kann diese Substitution nur unter der Bedingung geschehen, dass das Chlor keinen grösseren und keinen geringeren Vorrath an innerer Arbeit und an raumerfüllender Kraft in die Verbindung mitbringe, als der austretende Wasserstoff besass, d. h. das Chlor muss ebenfalls die Schwingungsdauer seiner Wärmevibrationen vervierfachen und das mechanische Aequivalent desselben in der Verbindung die raumerfüllende Kraft nur zu einem Viertelvolumen hergeben. Dieses wird durch das Uebereinschreiben der Zeichen und durch die Stellung des Chlors in der Formel



angedeutet, welche daher eine Gewichtsmenge darstellt, die im Dampfstande nicht mehr als zwei Volumen einnehmen darf. In der That

findet sich die Dampfdichtigkeit des Chloräthylens gleich 31,28 halb so gross als das nach obiger Formel berechnete Gewicht 62,5 der Verbindung. Die Beobachtung bestätigt also die Annahme, dass das Chlor den Wasserstoff in dem Aethylen substituirt und mit den übrigen drei Aequivalenten Wasserstoff zusammen die raumerfüllende Kraft nur zu einem Volumen hergibt, wodurch die von uns adoptirte Schreibart der Formeln für den vorliegenden Fall und für ähnliche Fälle gerechtfertigt wird. Uebrigens können wir auch das Chloräthylen einfacher durch die Formel



ausdrücken, wenn wir die Regel aufstellen, dass die Summe der Indices bei den übereinander geschriebenen Zeichen die Veränderung in der Schwingungsdauer der Wärmevibrationen und die Abnahme der Spannkraft angibt, die einzelnen Indices aber in diesem Falle nur die Zahl der in die Verbindung eintretenden mechanischen Aequivalente eines Elementes bedeuten, wobei die Eins, wie bei dem Chlor in der obigen Formel, wohl gerechnet werden muss, aber nicht ausgestellt zu werden braucht.

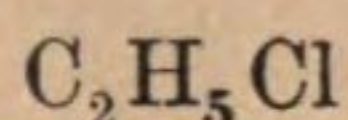
Das Chloräthylen ist wieder fähig, wie das Aethylen, sich mit Chlor oder Brom nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation zu verbinden und eine Substanz zu bilden, welche durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung wiederum Wasserstoff verlieren kann, und so weiter fort, bis endlich aller Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten ist. Man kann so aus jedem Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zwei Reihen chlor- und bromhaltiger Substanzen darstellen, von welchen die eine Substitutionsproducte des Kohlenwasserstoffs, die andere Substitutionsproducte seines Chlorids oder Bromids enthält. Abkömmlinge der Art sind für das Aethylen ausführlich untersucht. Man kennt folgende Verbindungen: (Siehe Tabelle auf Seite 23.)

Alle diese Verbindungen, so wie die entsprechenden der übrigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zeigen, insofern sie darauf untersucht worden sind, eine normale Dampfdichtigkeit und rechtfertigen dadurch die für sie adoptirten Formeln.

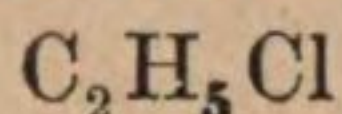
4) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Wasserstoffsäuren. Wie mit Chlor, Brom und Jod, so vereinigen sich auch die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit mehr oder weniger Leichtigkeit mit den Wasserstoffsäuren und erzeugen, wie es in

Substitutionsproducte des					
Namen	Siedp.	Aethylens	Chlorids	Siedp.	Namen
Aethylen		C_2H_4			
Chloräthylen	15^0	$C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ H_3 \end{smallmatrix}\right\}$	$(C_2H_4)_2Cl_2Cl_2$	85^0	Aethylenchlorid
Bichloräthylen	35^0	$C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ H_2 \end{smallmatrix}\right\}$	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ H_3 \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	115^0	Chloräthylenchlorid
Trichloräthylen	?	$C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_3 \\ H \end{smallmatrix}\right\}$	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ H_2 \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	137^0	Bichloräthylenchlorid
Perchloräthylen	$116,7^0$	C_2Cl_4	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_3 \\ H \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	154^0	Trichloräthylenchlorid
			$(C_2Cl_4)_2Cl_2Cl_2$	182^0	Perchloräthylenchlorid

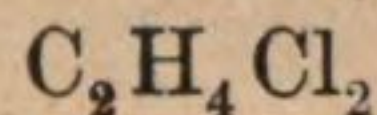
der Typentheorie hiess, die Chloride, Bromide und Jodide der sogenannten einatomigen Alkoholradicale. Aus Aethylen C_2H_4 und Salzsäure HCl z. B. soll Aethylchlorid



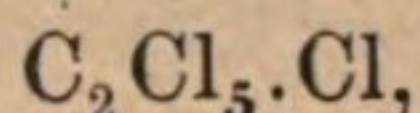
entstehen. Diese Formel widerlegt sich jedoch durch die Identität der Endproducte, welche man bei Substitution des Wasserstoffs durch Chlor sowohl aus dem Aethylchloride



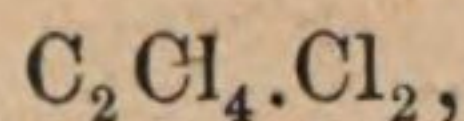
als aus dem Aethylenchloride



erhält. Substituirt man in diesen beiden Formeln den Wasserstoff durch Chlor, so erhält man für das Endproduct, für den Anderthalb-Chlorkohlenstoff, das eine Mal die Formel

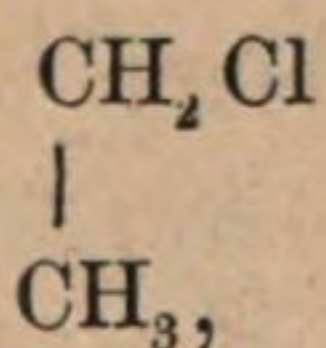


das andere Mal die Formel

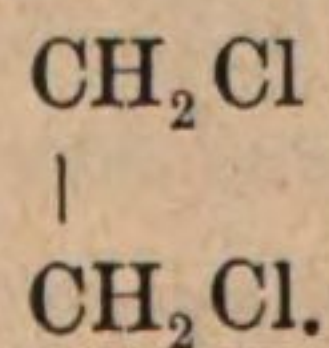


also für eine und dieselbe Verbindung zwei verschiedene Formeln. Von diesen Formeln der Typentheorie müssen daher entweder beide, oder wenigstens eine von beiden falsch sein.

In der Strukturtheorie hat man versucht, diesem Fehler abzuhelpfen. Nach ihr ist die rationelle Formel des Aethylchlorids



die des Aethylenchlorids dagegen



Substituiert man in diesen Formeln den Wasserstoff durch Chlor, so erhält man zwei Reihen isomerer Verbindungen.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Aethylchlorid Siedp. 11,5°	
$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3. \end{array}$ Monochloräthylchlorid oder Aethylidenchlorid Siedp. 59°	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl}. \end{array}$ Aethylenchlorid Siedp. 84°
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{CH}_3. \end{array}$ Dichloräthylchlorid Siedp. 74°	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl}. \end{array}$ Monochloräthylenchlorid Siedp. 115°
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl}. \end{array}$ Trichloräthylchlorid Siedp. 127,5°	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CHCl}_2. \end{array}$ Dichloräthylenchlorid Siedp. 147°
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{CHCl}_2. \end{array}$ Tetrachloräthylchlorid oder Trichloräthylenchlorid Siedp. 158°	
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{CCl}_3. \end{array}$ Anderthalb-Chlorkohlenstoff Siedp. 182°.	

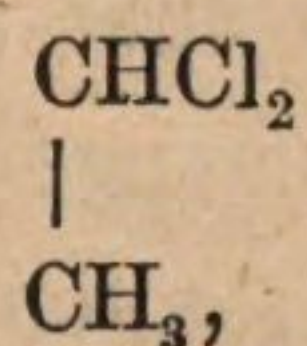
Wie man aus der obigen Zusammenstellung ersieht, gelangt die Strukturtheorie allerdings durch Substitution des Wasserstoffs im Aethylchloride und im Aethylenchloride für den Anderthalb-Chlorkohlenstoff zu derselben Formel

sie ist aber zugleich gezwungen, die Identität des vorletzten Gliedes

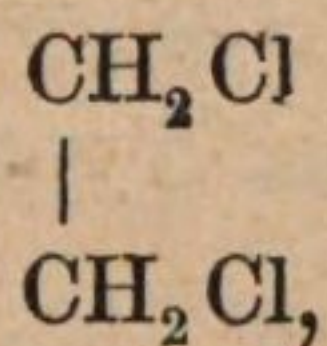
$$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$$

zu behaupten, während sich über den Siedepunkt des Tetrachloräthylchlorids und des Trichloräthylenchlorids bei verschiedenen Chemikern verschiedene Angaben finden.

Es sollen ferner in der Strukturtheorie die Verschiedenheiten der isomeren Verbindungen durch die verschiedenen Stellen der Chloratome erklärt werden. Nun ist aber schwer einzusehen, wodurch die verschiedene Lage der Atome von Einfluss auf die Eigenschaften der Körper sein kann. Nach der gegenwärtig in der Wissenschaft noch herrschenden rohen Vorstellung, als ob das Verdampfen ein Hinausspringen der Molecüle aus der Flüssigkeit sei, ergibt sich keine Erklärung für die verschiedenen Siedepunkte isomerer Verbindungen. Mögen die Chloratome, wie in dem Aethylidenchloride,

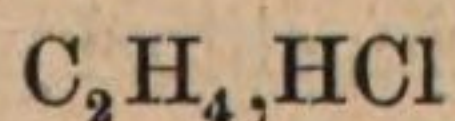


an ein Kohlenstoffatom oder, wie im Aethylenchloride,



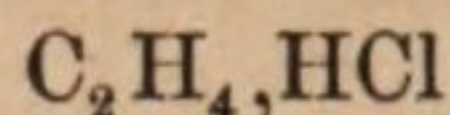
an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein, so sind doch die Molecüle von gleichem Gewichte oder gleicher Masse und müssten daher bei gleicher Energie der inneren Bewegungen ausgestossen werden, oder die Flüssigkeiten nach den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie bei gleicher Temperatur verdampfen. Die Strukturtheorie vermag also wohl bei den isomeren Verbindungen den chemischen Zeichen in ihren Formeln verschiedene Stellen anzuweisen, sie ist aber nicht im Stande, dadurch die Verschiedenheiten dieser Verbindungen zu erklären.

Indem wir nicht über die Lagerung der Atome speculiren, sondern uns einfach an die gegebenen Thatsachen halten, stellt sich die Sache nach unserer Theorie viel einfacher heraus. Zwei Volumen Aethylen, C_2H_4 , verbinden sich mit zwei Volumen Chlorwasserstoff, HCl , also nach gleichen mechanischen Aequivalenten, und müssten, wenn die Vereinigung eine einfache Addition wäre, salzsaures Aethylen

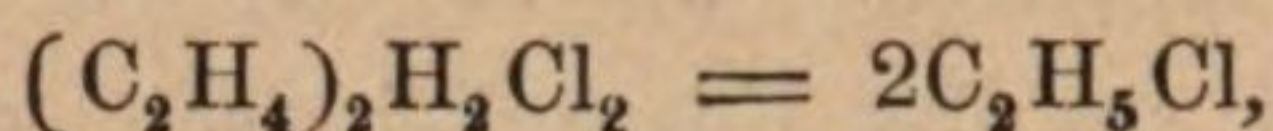


bilden. Vergleichen wir aber das nach obiger Formel berechnete Gewicht 64,5 der Verbindung mit der beobachteten Dampfdichtig-

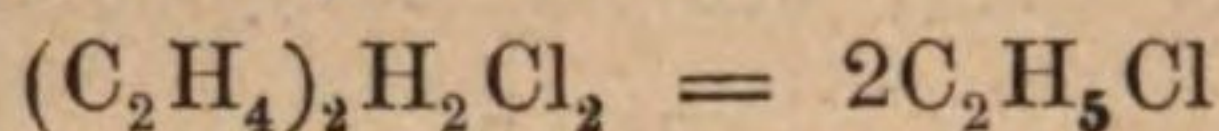
keit des sogenannten Aethylchlorids, so finden wir, dass die durch die Formel



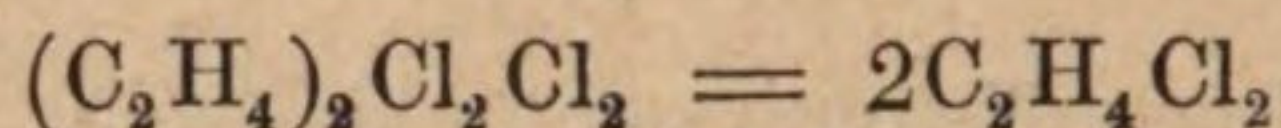
dargestellte Gewichtsmenge im Dampfzustande nur zwei Volumen einnimmt. Es tritt also bei der Vereinigung eine Condensation von 4 Volumen der Bestandtheile auf zwei Volumen der Verbindung ein. Um diese Condensation in der Formel des salzsauren Aethylens anzudeuten, müssen wir sie verdoppeln und erhalten dann für das Aethylchlorid die rationelle Formel



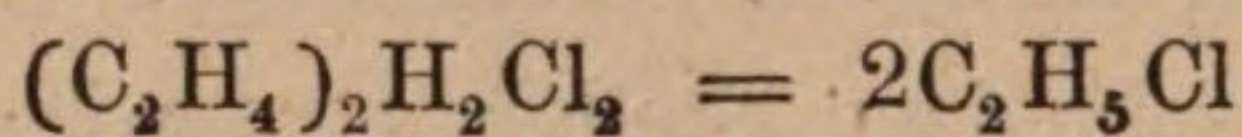
aus welcher wir erkennen, dass 4 Volumen Aethylen $2\text{C}_2\text{H}_4$ sich mit 4 Volumen Chlorwasserstoff 2HCl vereinigen und dass bei der Vereinigung eine Condensation von acht auf vier Volumen eintritt, indem die letzte Formel eine Gewichtsmenge darstellt, welche, im Dampfzustande der Zahl der in ihr enthaltenen Zeichen entsprechend, 4 Volumen einnimmt. Das Aethylchlorid



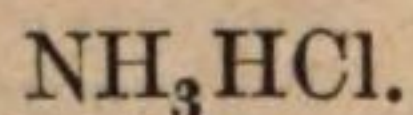
ist somit genau nach demselben Typus gebildet, wie das Aethylenchlorid



und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass die Hälfte des Chlors durch Wasserstoff vertreten ist. In beiden Fällen sind es Verbindungen einwerthiger Bestandtheile nach gleichen mechanischen Aequivalenten unter Condensation in dem Verhältnisse von 2 : 1. Den Namen Aethylchlorid können wir für die Verbindung

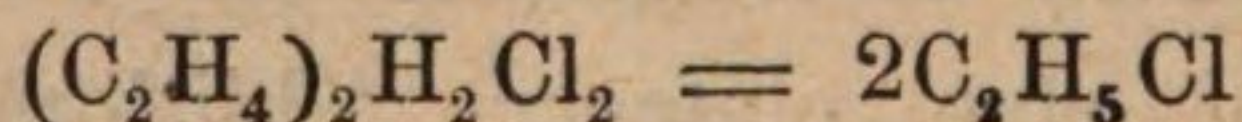


nicht mehr beibehalten, weil in ihr Aethyl C_2H_5 ebenso wenig enthalten ist, wie Ammonium NH_4 im Salmiak

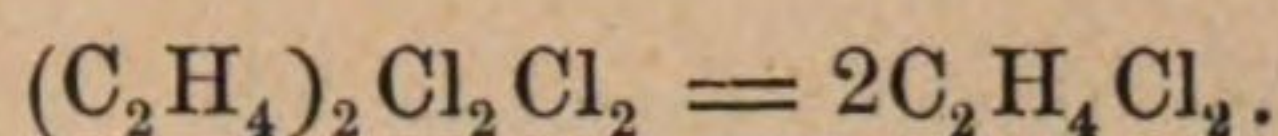


Wir werden sie als Aethylenchlorhydrür bezeichnen und ähnliche Ausdrücke auch für die übrigen Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Wasserstoffsäuren gebrauchen.

Wie die Formel



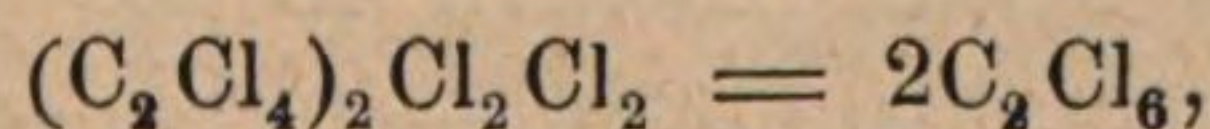
durch die vier in ihr nebeneinander stehenden Zeichen in richtiger Weise das Volum des Aethylenchlorhydrürs angibt, so gestattet sie auch eine einfache Erklärung für die Isomerie seiner Substitutionsproducte mit denjenigen des Aethylenchlorids



Die Art, wie die Substitutionsproducte des Aethylenchlorids erhalten werden, haben wir bereits im vorigen Paragraphen kennen gelernt; die des Aethylenchlorhydrürs entstehen durch directe Einwirkung des Chlors, wenn man diesen durch die Flüssigkeit streichen lässt. Nehmen wir an, dass die Substitution zuerst im Radical erfolgt, so erhalten wir folgende zwei Reihen von isomeren Verbindungen, welche mit Ausnahme der letzten Glieder nach den Angaben von *Kekulé* sich durch ihre Siedepunkte von einander unterscheiden.

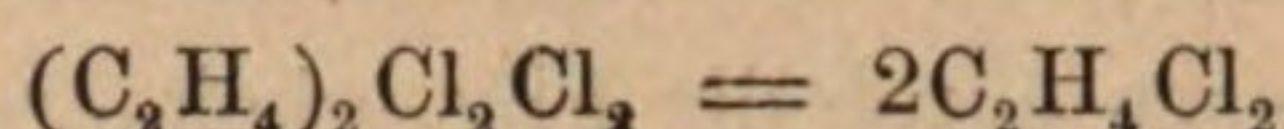
Namen	Formeln	Siedp.	Siedp.	Formeln	Namen
Aethylenchlorhydrür	$(C_2H_4)_2H_2Cl_2$	12°			
Chloräthylenchlorhydrür	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ H_3 \end{smallmatrix}\right\})_2H_2Cl_2$	64°	85°	$(C_2H_4)_2Cl_2Cl_2$	Aethylenchlorid
Bichloräthylenchlorhydrür	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ H_2 \end{smallmatrix}\right\})_2H_2Cl_2$	75°	115°	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ H_3 \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	Chloräthylenchlorid
Trichloräthylenchlorhydrür	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_3 \\ H \end{smallmatrix}\right\})_2H_2Cl_2$	102°	137°	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ H_2 \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	Bichloräthylenchlorid
Perchloräthylenchlorhydrür	$(C_2Cl_4)_2H_2Cl_2$	146°	154°	$(C_2\left\{\begin{smallmatrix} Cl_3 \\ H_2 \end{smallmatrix}\right\})_2Cl_2Cl_2$	Trichloräthylenchlorid
Perchloräthylenchlorid	$(C_2Cl_4)_2Cl_2Cl_2$	182°	182°	$(C_2Cl_4)_2Cl_2Cl_2$	Perchloräthylenchlorid.

Wie man aus dieser Tabelle ersieht, geben unsere Formeln einen vollständigen Aufschluss über die Verschiedenheit und Identität der Substitutionsproducte, welche man aus dem Aethylenchlorhydrüre oder Aethylchloride und aus dem Aethylenchloride erhält. So lange sich unsere Formeln durch die Stellung des Chlors in denselben von einander unterscheiden, sind die entsprechenden Verbindungen mit einander nur isomer und nicht identisch, wie man es aus der Verschiedenheit ihrer Siedepunkte erkennen kann. Die beiden Endproducte sind ein und dasselbe bei 182°C. siedendem Perchloräthylenchlorid oder Anderthalb-Chlorkohlenstoff

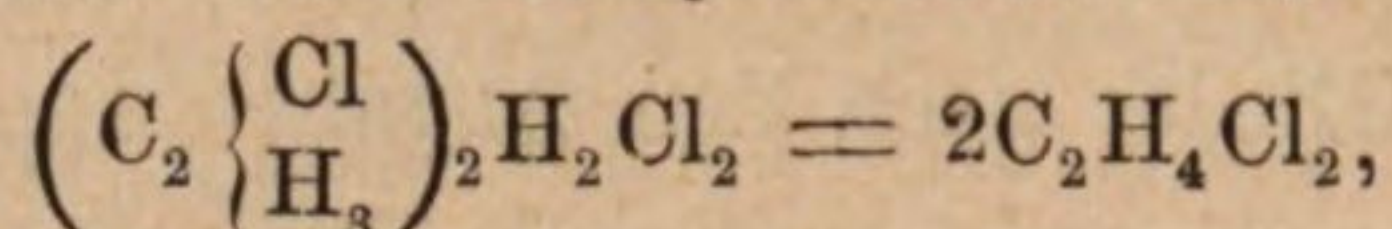


und in unseren Formeln findet sich auch keine Verschiedenheit mehr vor. Unsere Formeln setzen ausserdem, den Angaben *Kekulé's* entsprechend, für die vorletzten Glieder die Möglichkeit einer Isomerie voraus, obgleich man auch leicht zu identischen Producten gelangen könnte, wenn die Substitution des Wasserstoffs im Aethylchloride statt im Radical ausserhalb desselben erfolgen sollte.

Ausserdem liefern unsere Formeln eine vollständige Erklärung für die Verschiedenheit der isomeren Verbindungen, indem sie in denselben die Bestandtheile nicht ihrer Lage, sondern ihrem Zustande nach als verschieden voraussetzen. Wenn in dem Aethylenchloride

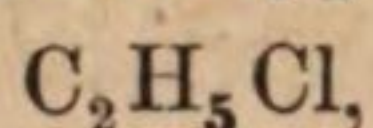


das sämmtliche Chlor in zweifacher Condensation enthalten ist, in dem Chloräthylenchlorhydrür oder Aethylidenchloride,

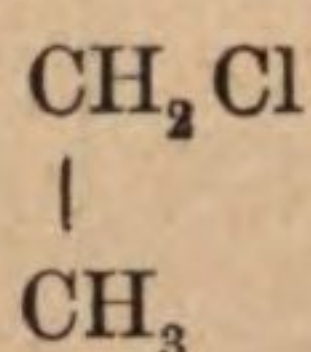


sich im Radical mit einer achtfachen Condensation befindet, so ergeben diese verschiedenen Zustände des Chlors in beiden Verbindungen, welche auch eine verschiedene Schwingungsdauer seiner Wärmevibrationen voraussetzen, eine vollständige Erklärung für die Verschiedenheit der Siedepunkte, welche durch eine blos veränderte Lage der Chloratome in den Molecülen unmöglich herbeigeführt werden könnte.

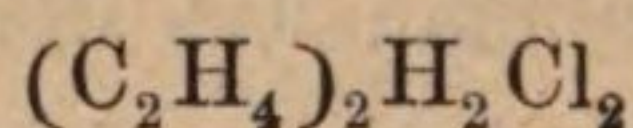
Damit ist die Richtigkeit unserer Formeln bewiesen und die Formeln des Aethylchlorids, sowohl die der Typentheorie



als auch die der Strukturtheorie

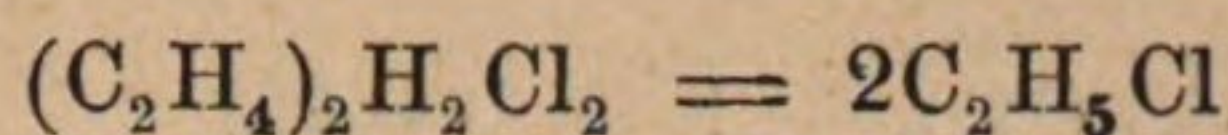


widerlegt. Die wahre Zusammensetzung des Aethylchlorids oder vielmehr des Aethylenchlorhydrürs wird allein durch die Formel

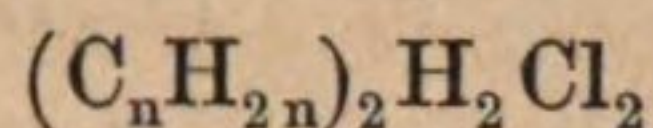


gegeben, weil sie keine unbekannten Verbindungen, wie C_2H_5 und CH_3 , voraussetzt, das Entstehen des Aethylchlorids aus Aethylen und Salzsäure erkennen lässt und seine Dampfdichtigkeit in richtiger Weise angibt. Hierzu kommt noch als weiterer Beleg für unsere Formel, dass das Aethylchlorid, wenn es durch eine glühende Röhre geleitet wird, nicht Aethyl und Chlor gibt, wie man es nach der Formel der Typentheorie erwarten sollte, sondern in die durch unsere Formel angedeuteten Bestandtheile, Aethylen und Chlorwasserstoff, zerfällt.

Die dem Aethylenchlorhydrüre entsprechenden Verbindungen der übrigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind in grosser Zahl dargestellt; sie wurden alle in der Typentheorie als die Chloride, Bromide und Jodide der einatomigen Alkoholradicale betrachtet. Für uns sind sie Chlor-, Brom- und Jodhydrüre der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} . — Sie sind sämmtlich nach dem Typus des Aethylchlorids

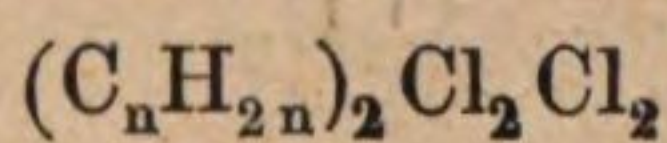


gebildet, d. h. Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den Wasserstoffsäuren nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile, so dass ihre Zusammensetzung durch die allgemeine Formel

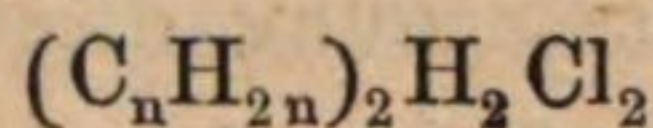


ausgedrückt wird, wobei das Chlor auch durch Brom oder Jod ersetzt werden kann. Die rationellen Formeln dieser Verbindungen können wir daher als bekannt voraussetzen.

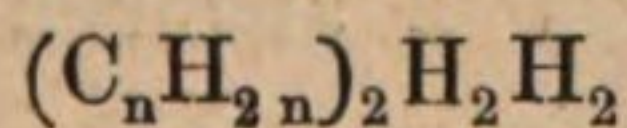
5) Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasserstoff. Da nach unserer Theorie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} die einzigen möglichen Verbindungen erster Ordnung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe sind, so folgt daraus, dass alle übrigen Verbindungen dieser Elemente mit einander, welche verhältnissmässig mehr Wasserstoff in sich enthalten, nur Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasserstoff sein können. Da wir ferner erkannt haben, dass die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den einwerthigen Halogenen nach dem allgemeinen Typus



gebildet sind und dass ebenso ihre Verbindungen mit den Wasserstoffsäuren nach dem gleichen Typus



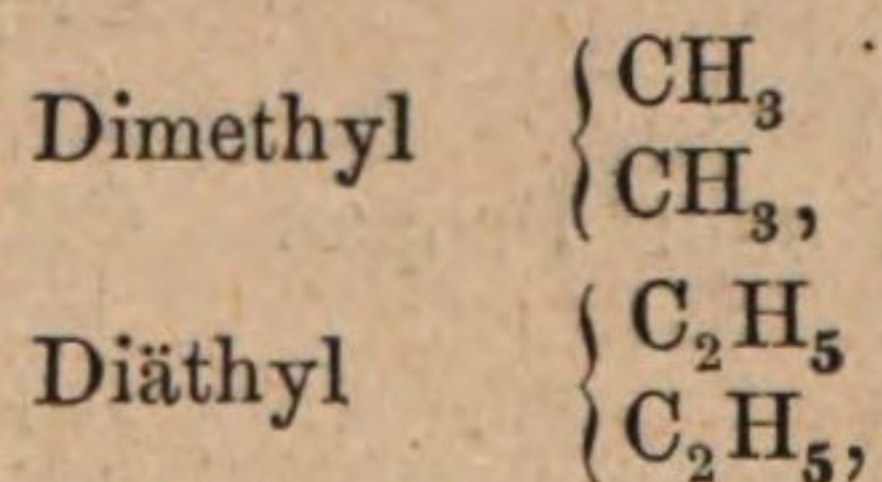
erfolgen, so schliessen wir weiter, dass die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit dem nicht minder einwerthigen Wasserstoff ebenfalls nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile gebildet sind und dass ihre Zusammensetzung daher durch die allgemeine Formel

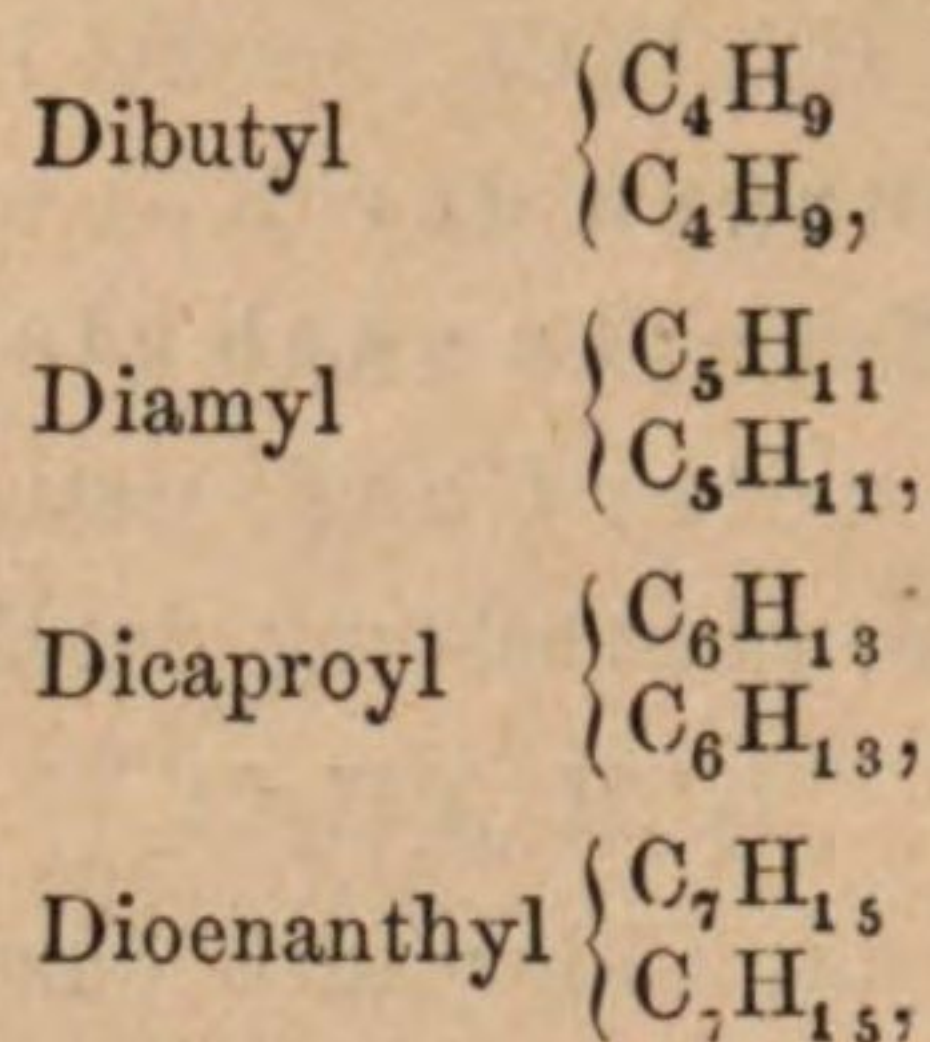


ausgedrückt werden kann.

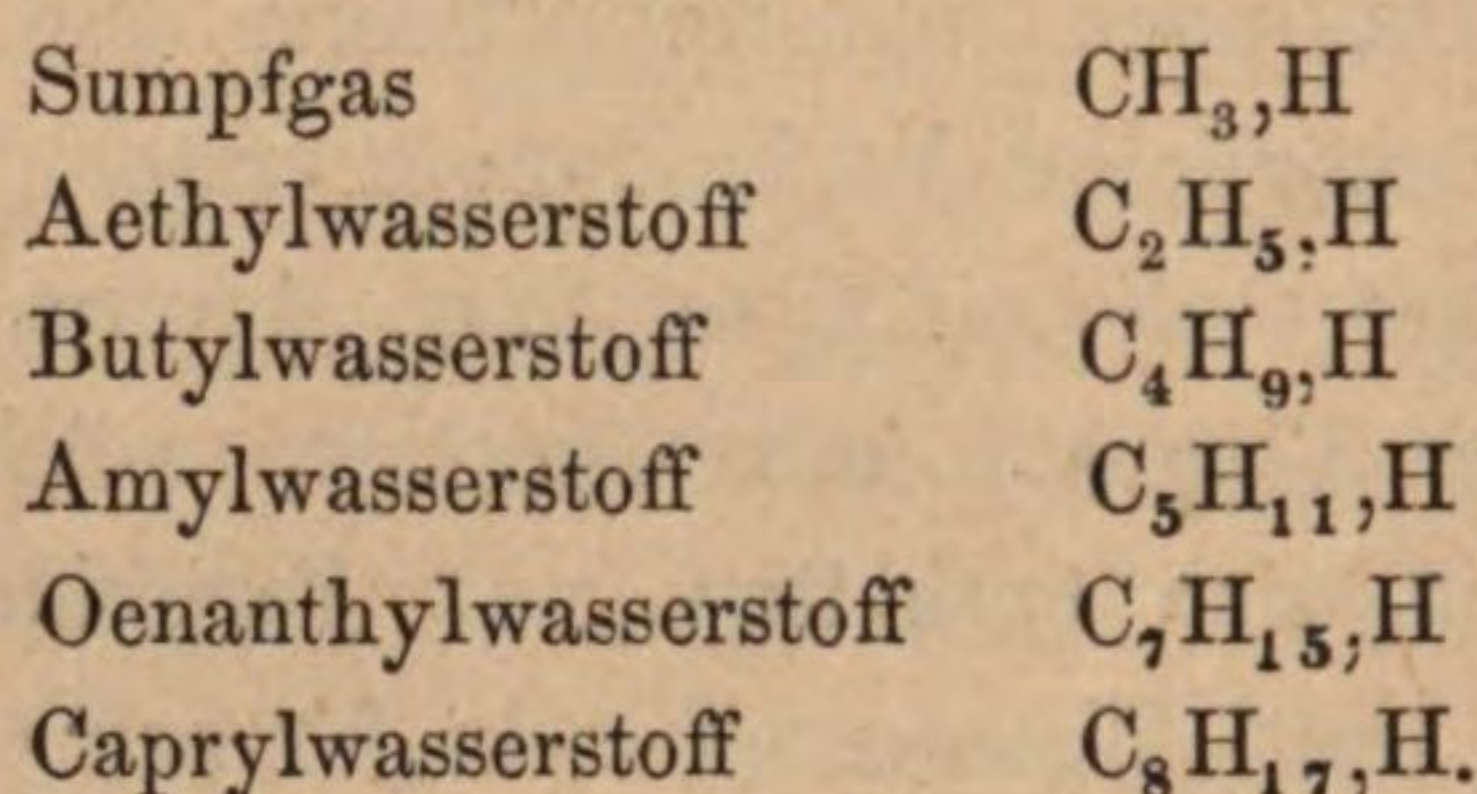
Diese rein theoretischen Folgerungen haben wir jetzt zu beweisen.

Nach der Typentheorie wurden zwei Reihen von Verbindungen angenommen, welche verhältnissmässig mehr Wasserstoff als die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} in sich enthielten. Die eine Reihe bildeten die sogenannten einatomigen Alkoholradicale im freien Zustande, wie

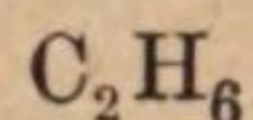




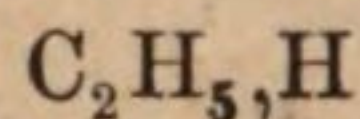
von denen jedoch nur wenige im freien Zustande bekannt waren. Die andern Reihen sollten Verbindungen der einatomigen Alkoholradicale mit Wasserstoff sein, so



Nachdem es *Schorlemmer* gelungen ist, die Identität des Dimethyls

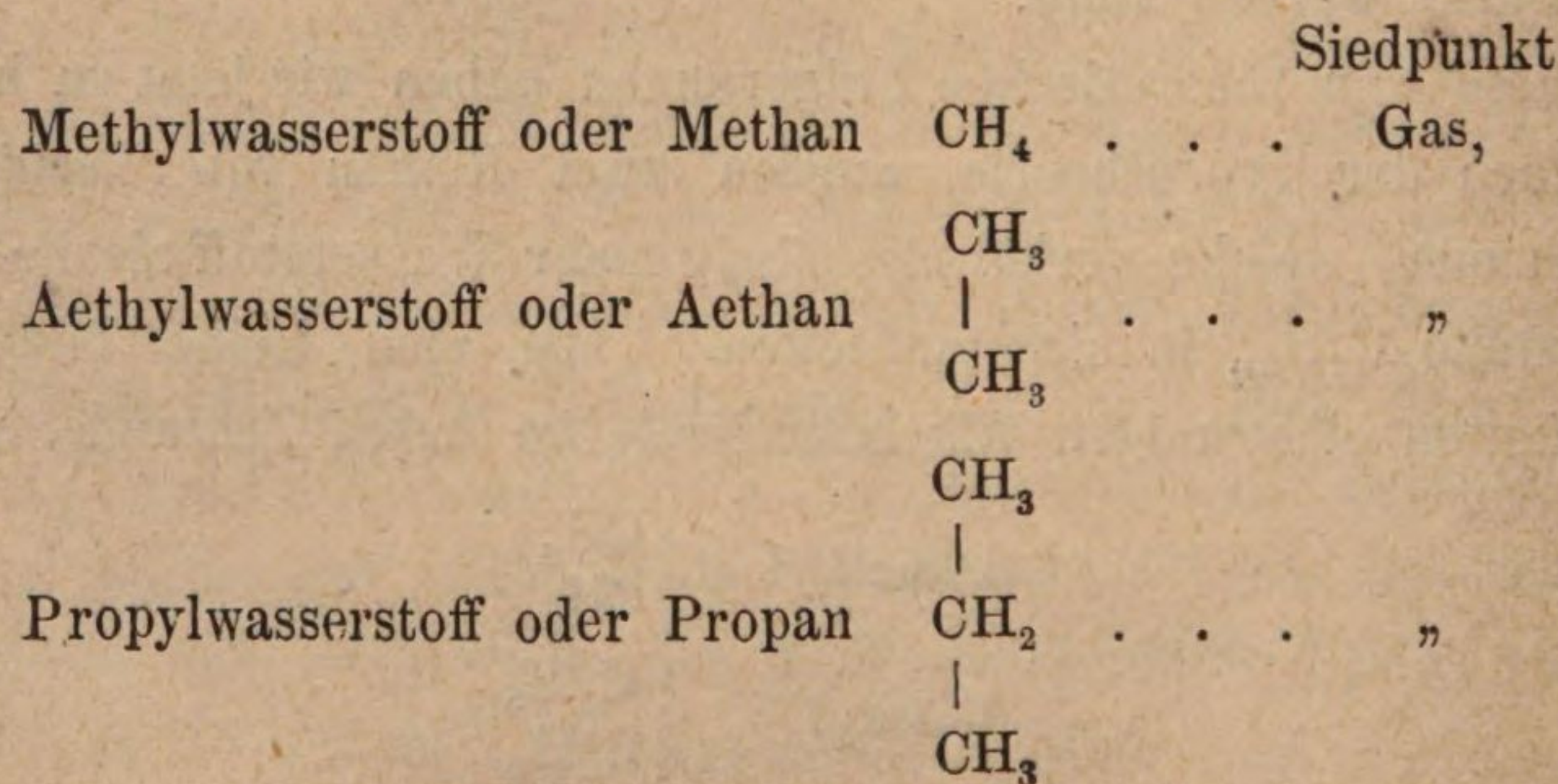


mit dem Aethylwasserstoff



nachzuweisen, ist die Unterscheidung dieser Kohlenwasserstoffe in zwei Reihen aufgegeben und wir finden in Gmelin-Kraut's Anorganischer Chemie, erster Band, S. 104—107, die hierhergehörigen Verbindungen in folgender Weise aufgeführt:

„Eine erste Klasse bilden diejenigen, in welchen die Kohlenstoffatome in einfacher Kette an einander gereiht sind und also kein Kohlenstoffatom mit mehr als 2 anderen in Verbindung steht. Zu diesen gehören



		Siedpunkt
Butylwasserstoff oder Butan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3, \end{array} $	+1°
Pentylwasserstoff oder Pentan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3, \end{array} $	38°
Hexan *)	C ₆ H ₁₄ . . .	70°
Heptan	C ₇ H ₁₆ . . .	99°
Octan	C ₈ H ₁₈ . . .	124°
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆ . . .	202°
Hekdekan	C ₁₆ H ₃₄ . . .	278°.

„Bis zu 3 Kohlenstoffatomen ist eine andere Anordnung überhaupt „nicht denkbar und beginnt die Möglichkeit isomerer Körper erst mit „4 Kohlenstoffatomen. Demgemäss kennt man auch nur je einen Kohlen- „wasserstoff der Formel CH₄, C₂H₆, C₃H₈.

„Eine zweite Klasse von Kohlenwasserstoffen entsteht dadurch, „dass 1 Kohlenstoffatom 3 andere bindet:

		Siedpunkt
Trimethylmethan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	— 15°
Dimethyläthylmethan Amylwasserstoff	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3, \end{array} $	+ 30°

*) Die Strukturformeln entsprechen durchaus den vorstehend angeführten.

		Siedpunkt
Dimethylpropylmethan Aethylbutyl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7, \end{array} $	62°
Dimethylbutylmethan Aethylamyl	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9. \end{array} $	91°

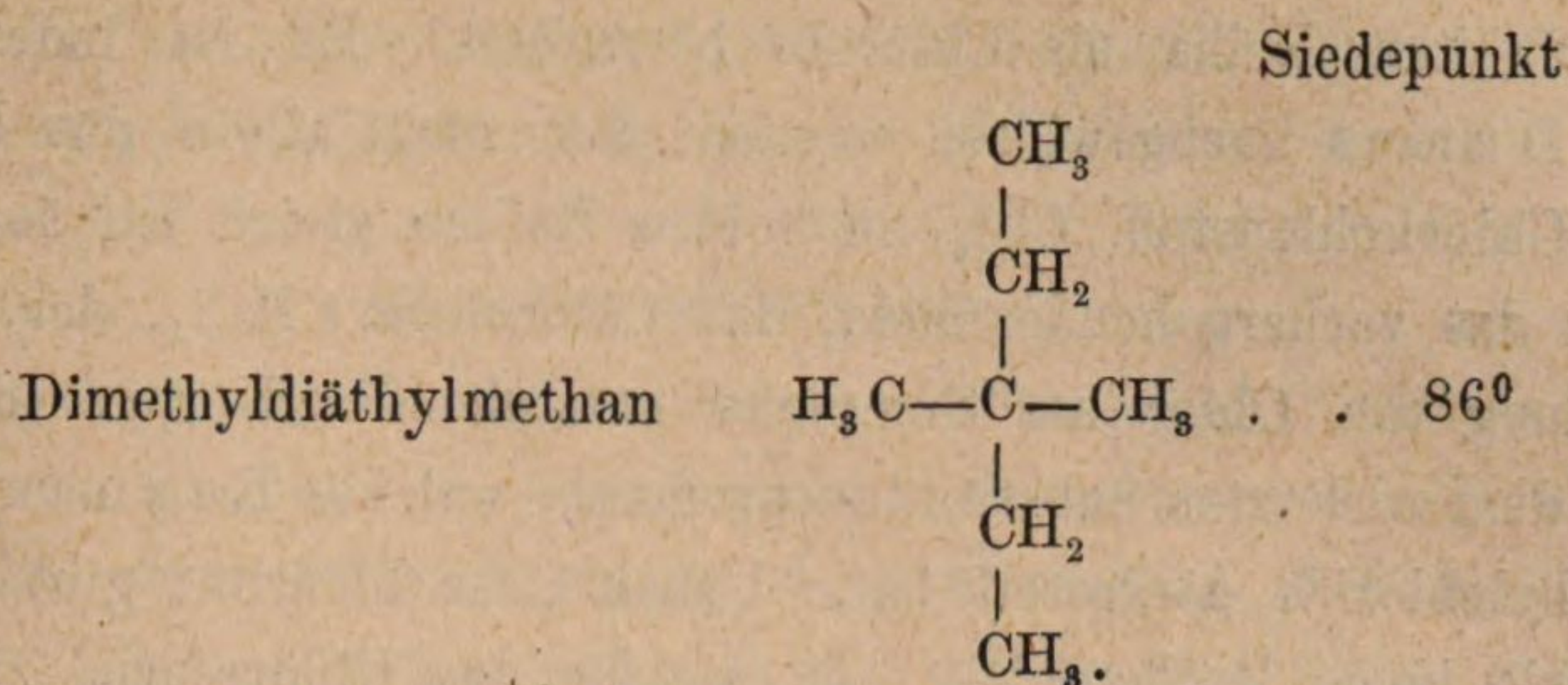
„Mit 6 Kohlenstoffatomen beginnt die Möglichkeit, dass 2 Kohlenstoffatome je mit 3 anderen vereinigt sein können:

		Siedpunkt
Tetramethyläthan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3, \end{array} $	58°
Tetramethylbutan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3, \end{array} $	109°
Tetramethylpentan	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{CH}_3)_4$	
Tetramethylhexan	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_4.$	

„Die Strukturformeln (dieser beiden letzteren) entsprechen durchaus den vorstehend angeführten.“

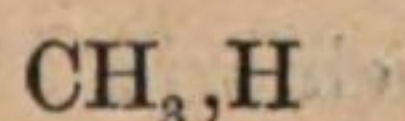
„Endlich kann ein Kohlenstoffatom mit 4 anderen in Verbindung stehen.

		Siedpunkt
Tetramethylmethan	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	9,5°

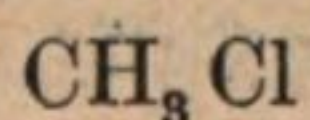


Wie man aus den obigen Formeln ersieht, gehen die Vorstellungen der Strukturtheorie dahin aus, dass mit Ausnahme des Sumpfgases CH_4 , in welchem sämtliche Affinitäten des vierwerthigen Kohlenstoffs durch Wasserstoff befriedigt sind, in allen übrigen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ die Kohlenstoffatome an einander hängen und, je nachdem, ob sie mit einem, zwei oder drei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen, dann noch so viele Wasserstoffatome fesseln, als sie nach der gegenseitigen Neutralisation freie Affinitäten übrig behalten. Es lässt sich fragen, woher die Chemiker diese Anordnung der Kohlenstoffatome erkannt haben und wie es möglich ist, dass eine bloß veränderte Lage der Atome in den Moleculen von Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungen sein kann. Sehen wir zu, ob es uns mit Hülfe unserer Theorie gelingen wird, die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe auf einfachere Weise zu erkennen. Beginnen wir dabei mit der Untersuchung der rationellen Formel des Sumpfgases.

Nach der Typentheorie sollte das Sumpfgas Methylwasserstoff

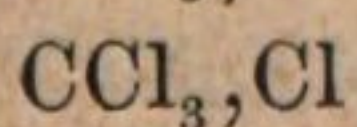
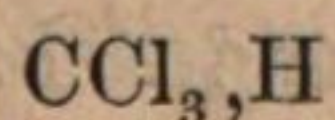
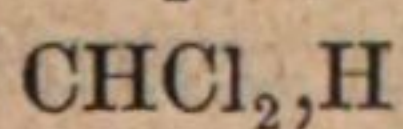
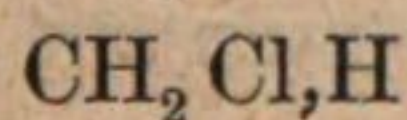
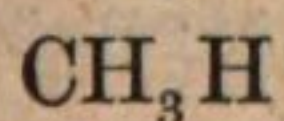


sein und dem entsprechend wurde dem Methylchloride die Formel

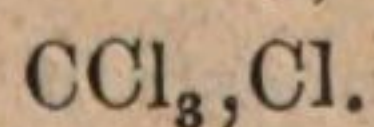
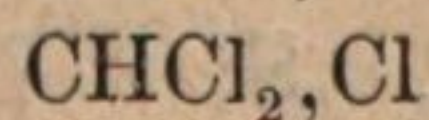
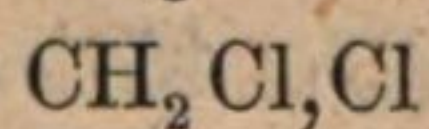
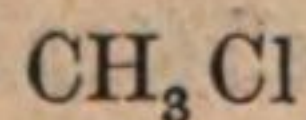


gegeben. Ersetzt man in diesen Verbindungen den Wasserstoff durch Chlor, so lassen sich zwei Reihen von chlorhaltigen Verbindungen voraussetzen.

Aus Methylwasserstoff



Aus Methylchlorid



Die Verbindungen der ersten Reihe (mit Ausnahme des ersten und letzten Gliedes) wurden als Hydrüre chlorhaltiger Radicale, die

der zweiten Reihe als Chloride betrachtet. Es ist indessen schon von Dumas nachgewiesen worden, dass nicht allein das Endproduct der Chlorkohlenstoff, CCl_4 , in beiden Reihen gleich ist, sondern dass auch das vorhergehende Glied, das Chloroform CHCl_3 , der durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entstehende Körper identisch ist mit dem vorletzten Substitutionsproducte, welches Regnault aus dem Methylchloride dargestellt hat. Ueber diese Identität gibt die Typentheorie keine Rechenschaft, da sie für das Chloroform zu zwei verschiedenen Formeln, CCl_3H und CHCl_2Cl , gelangt, abgesehen von einer dritten CH_2Cl_2 , nach welcher sich das Chloroform als das Chlorid eines dreiatomigen Radicales CH herausstellt.

Nach der Strukturtheorie wird die Gleichartigkeit der 4 Bindungseinheiten des Kohlenstoffs und in Folge dessen die Unmöglichkeit der Isomerien bei den von dem Sumpfgase sich ableitenden Substitutionsproducten behauptet. Als Beleg dafür wird angeführt, dass, auf welche Weise man auch den Versuch gemacht hat, um den Körper CH_3Cl darzustellen, sei es durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, sei es durch Einwirkung von Kochsalz und Schwefelsäure auf Methylalkohol, sei es durch Einwirkung von Chlorjod auf Natriumacetat, man immer nur zu einer und derselben gegenwärtig als Methylchlorid bezeichneten Verbindung gelangt ist. Demnach wird angenommen, dass die von dem Sumpfgase sich ableitenden Substitutionsproducte

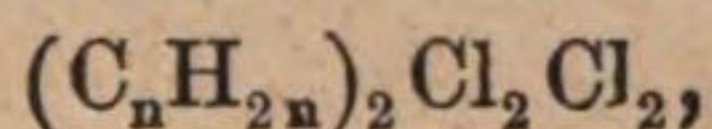
Sumpfgas	CH_4
Methylchlorid	CH_3Cl
Methylenchlorid	CH_2Cl_2
Chloroform	CHCl_3
Chlorkohlenstoff	CCl_4

keine isomeren Verbindungen neben sich haben können. Dagegen ist jedoch zu bemerken, dass die möglichen Darstellungsweisen des Methylchlorids und des Methylenchlorids noch keineswegs erschöpft sind, dass namentlich die directe Vereinigung des Methylen, sei es mit Salzsäure, sei es mit Chlor, nicht hat versucht werden können, weil das Methylen selbst noch im freien Zustande unbekannt ist; ferner, dass Versuche, welche Kolbe (Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. Erster Band. S. 277) in dieser Richtung in Gemeinschaft mit Varentrapp angestellt hat, ergeben haben, dass gleiche Volumen Chlor und Sumpfgas, nachdem sie sich im Dunkeln vollkommen gemengt hatten, im zerstreuten Lichte ohne Volumenänderung ein Gemenge glei-

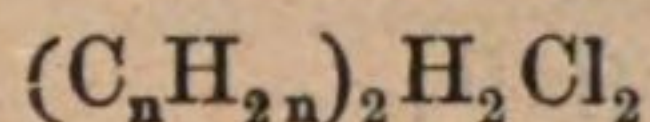
cher Volumen von Chlorwasserstoff und einem chlorhaltigen Gase ergaben, welches die Zusammensetzung des Methylchlorids besass, von diesem aber sich wesentlich dadurch unterschied, dass es in viel geringerem Maasse vom Alkohol absorbirt wurde.

Während also die Typentheorie keine Rechenschaft über die Identität der vorletzten Substitutionsproducte, welche man aus dem Sumpfgase und dem Methylchloride erhält, zu geben vermag, steht die Strukturtheorie im Widerspruch mit den Beobachtungen von *Kolbe* und der von uns erkannten Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs.

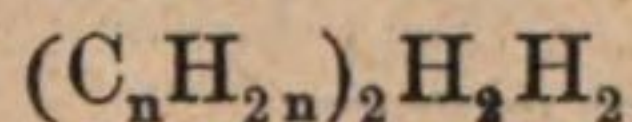
Nach unserer Theorie existiren keine anderen Kohlenwasserstoffe erster Ordnung als die, welche der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entsprechen. Das Sumpfgas CH_4 kann daher, da es verhältnissmässig mehr Wasserstoff in sich enthält, nur eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n} mit Wasserstoff sein. Wir besitzen bereits hinreichende Analogien, um die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen zu ermitteln. Wir fanden bereits, dass die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit den einwerthigen Halogenen nach dem Typus



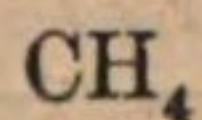
ihre Verbindungen mit den Wasserstoffsäuren nach dem Typus



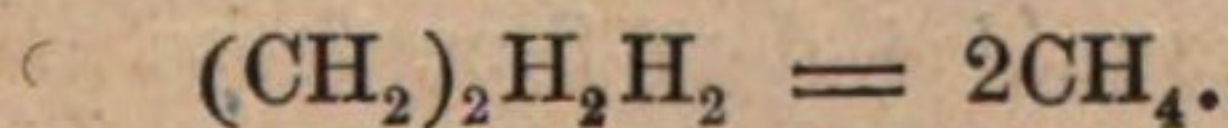
zusammengesetzt sind; in beiden Fällen erfolgen also die Verbindungen mit anderen einwerthigen Bestandtheilen nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile. Wir schliessen daraus, dass die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} nur nach der allgemeinen Formel



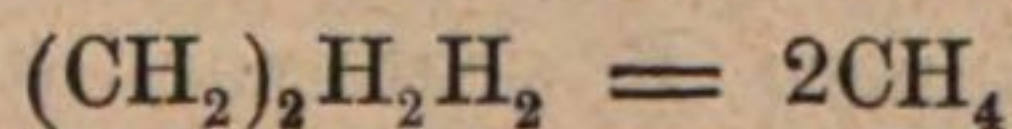
gebildet sein können. Vergleichen wir diese Formel mit der empirischen Formel



des Sumpfgases, so finden wir, dass das in ihm enthaltene Radical nur Methylen sein kann,

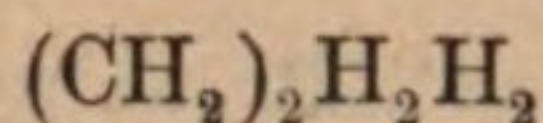


Das Sumpfgas ist also Methylenwasserstoff. Die Formel



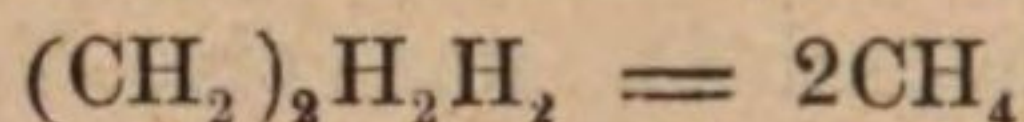
wird sowohl durch die Entstehungsart, wie durch die Dichtigkeit des Sumpfgases bestätigt. Der Methylenwasserstoff entsteht neben Aethy-

len, wenn man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühende Metalle leitet. Es bildet sich zuerst Methylen, welches sich entweder mit Wasserstoff zu Sumpfgas vereinigt, oder bei mangelndem Wasserstoff durch eintretende Condensation in Aethylen übergeht. Nach unserer Theorie muss ferner die Gewichtsmenge, welche durch die Formel

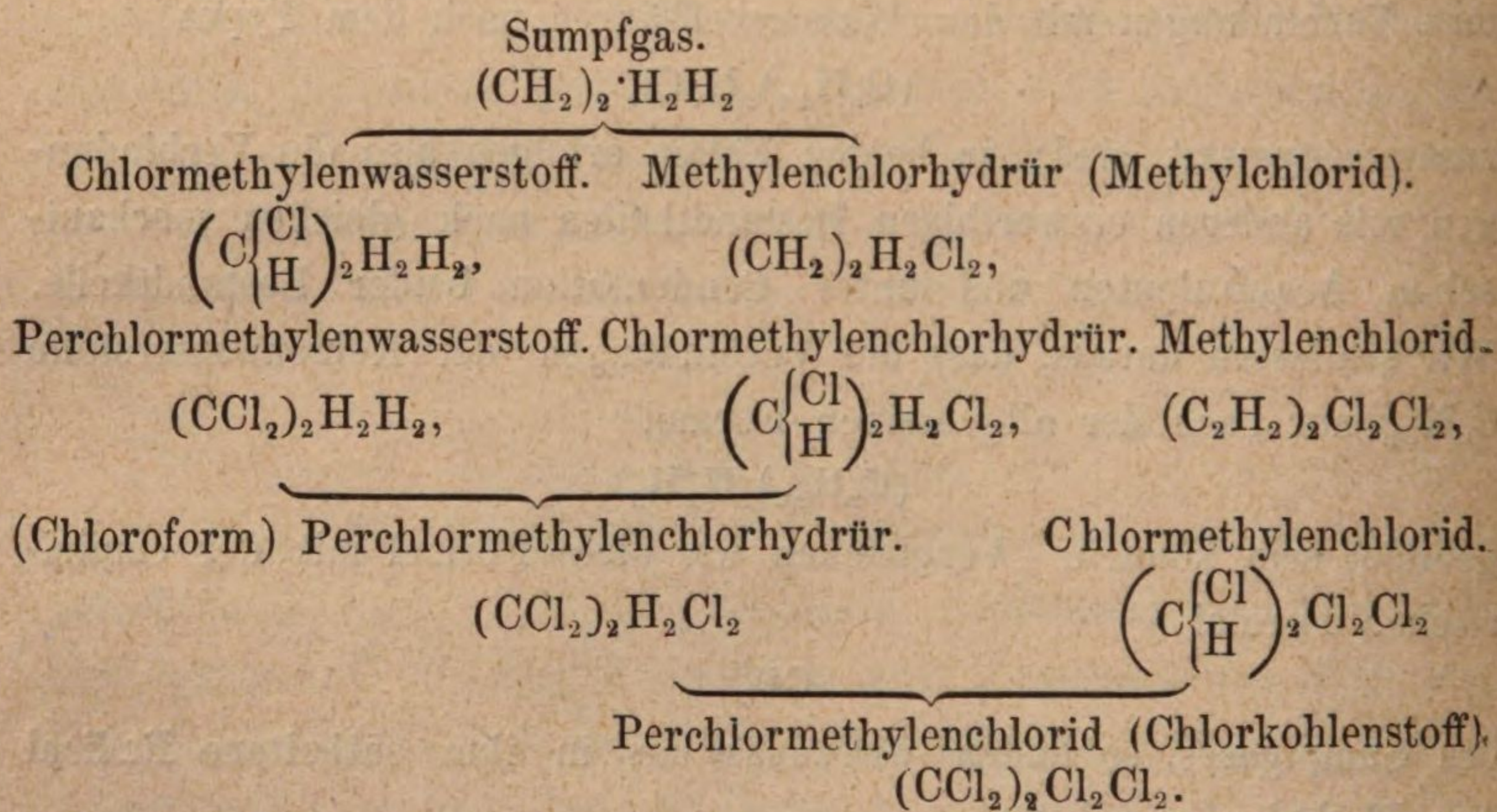


dargestellt wird, im Gaszustande 4 Volumen einnehmen. In der That berechnet sich das Gewicht nach obiger Formel auf 32, während die Dichtigkeit des Sumpfgases, gleich 8, viermal geringer gefunden worden ist.

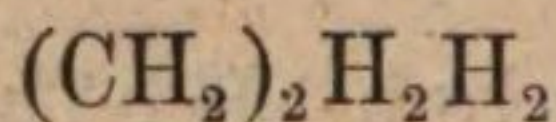
Nach der Formel



lassen sich, je nachdem ob die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor in dem Radical CH_2 oder ausserhalb desselben eintritt, folgende isomere Derivate des Sumpfgases vorhersehen, wobei diese Substitutionen wegen des condensirten Zustandes des Wasserstoffs in der Verbindung nur als nach paaren Aequivalenten erfolgend vorausgesetzt werden können.

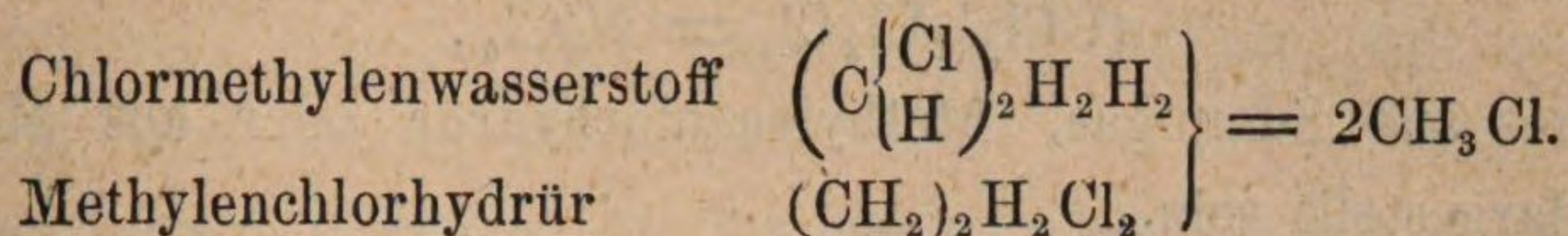


Selbstverständlich kann bei dem Sumpfgase



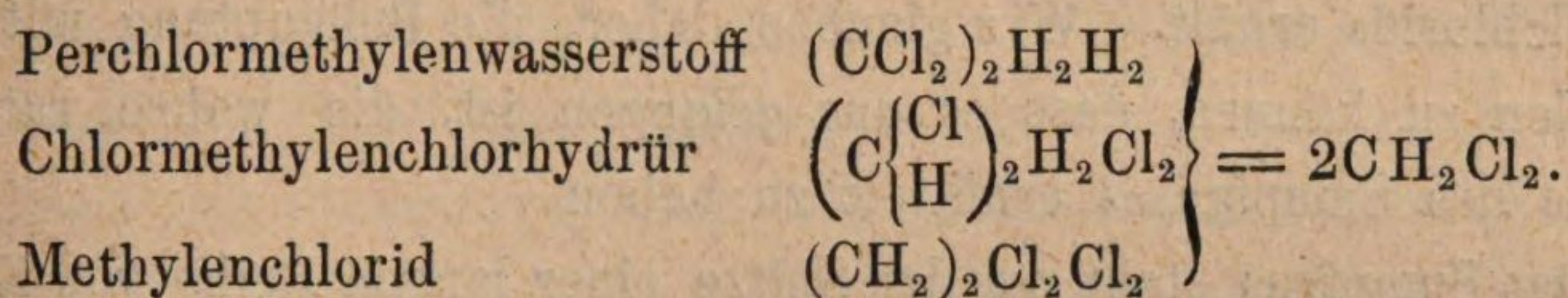
keine Isomerie vorkommen, weil diese Verbindung nur aus zwei Elementen besteht, deren innere Bewegungen stets auf dieselbe Weise geordnet sein müssen. Werden dagegen im Sumpfgase zwei Aequivalente Wasserstoff durch Chlor substituirt, so sind, je nachdem ob

diese Substitution in dem Radical oder ausser dem Radical eintritt, zwei isomere Verbindungen möglich, nämlich

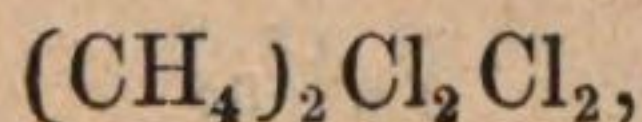


Die erste dieser Verbindungen könnte das von *Kolbe* und *Varrentrapp* aus dem Sumpfgase durch Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslichte dargestellte Gas sein; die zweite ist das gewöhnliche Methylchlorid, welches durch directe Vereinigung des Methylen mit Chlorwasserstoff entstehen müsste, wenn ersteres im freien Zustande bekannt wäre. Wir bezeichnen diese Verbindung, entsprechend dem Aethylenchlorhydrür, als Methylenchlorhydrür.

Werden in dem Sumpfgase 4H durch 4Cl substituirt, so sind drei isomere Verbindungen möglich,

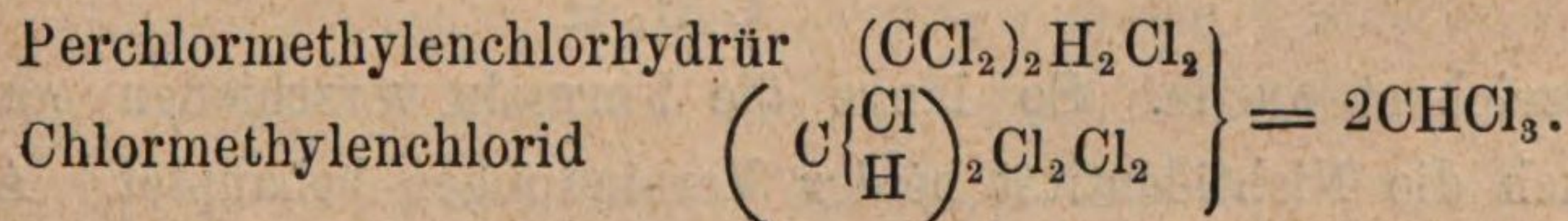


Von diesen Verbindungen ist nur eine einzige bekannt; sie wird mit Unrecht als Methylenchlorid bezeichnet, da sie als Substitutionsproduct des Sumpfgases wahrscheinlich einer der beiden ersten Formeln entspricht, während das wahre Methylenchlorid,



welches durch eine directe Verbindung des Methylen mit Chlor entstehen müsste, aus dem Grunde nicht existirt, weil das Methylen selbst im freien Zustande noch unbekannt ist.

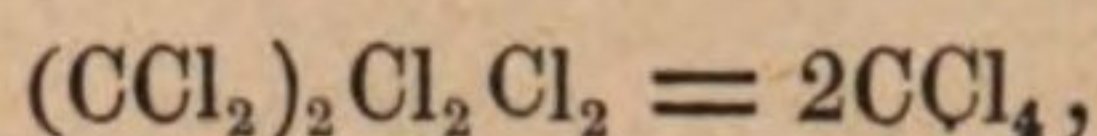
Wenn in dem Sumpfgase 6H durch 6Cl substituirt werden, so sind wieder nur zwei isomere Verbindungen möglich,



Die letzte Verbindung wäre ein Substitutionsproduct des wahren Methylenchlorids und ist daher wie dieses noch unbekannt; die erste ist das bei 61° C. siedende Chloroform, welches, wie es unsere Formeln zeigen, sowohl aus dem Sumpfgase, wie aus Methylenchlorhydrür (Methylchlorid) durch Substitution des Wasserstoffs entstehen kann.

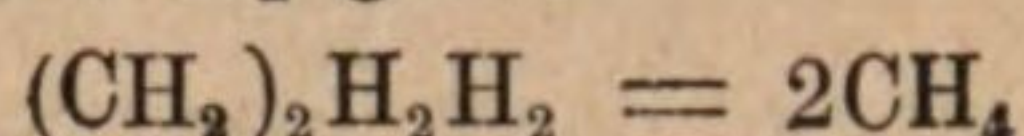
Wird endlich in dem Sumpfgase oder in den verschiedenen, soeben erwähnten Methylenverbindungen sämmtlicher Wasserstoff durch

Chlor substituirt, so erhält man stets nur einen und denselben Chlorkohlenstoff



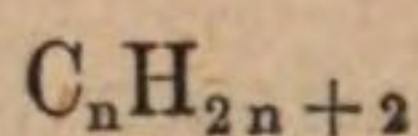
mag dieses aus Sumpfgas, Methylenchlorhydrür oder aus Methylenchlorid dargestellt sein.

Unsere Formel des Sumpfgases

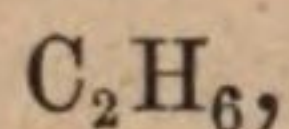


entspricht allen Bedingungen, welche man an eine rationelle Formel zu stellen hat. Auf rein theoretischem Wege aufgestellt, setzt sie den Kohlenstoff als zweiwerthig voraus, gibt die Dichtigkeit der Verbindung in richtiger Weise an, gestattet, die verwandten Verbindungen auf einen und denselben Typus zurückzuführen, und verlangt endlich, den Beobachtungen entsprechend, die Identität der letzten und vorletzten Substitutionsproducte, welche man aus dem Sumpfgase und dem Methylchloride erhält. Wir glauben daher, die Behauptung mit Recht aufstellen zu können, dass es uns gelungen ist, die wahre rationelle Formel des Sumpfgases ermittelt zu haben.

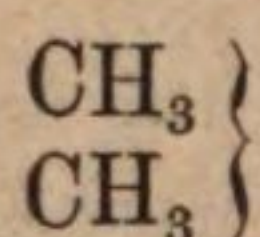
Das Sumpfgas steht an der Spitze einer langen Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren empirische Zusammensetzung durch die allgemeine Formel



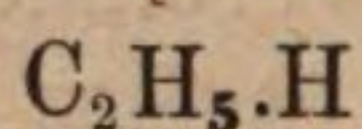
dargestellt wird. Das zweite Glied dieser Reihe ist die Verbindung



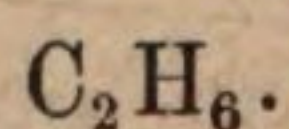
welche in der Typentheorie, je nach der Art ihrer Darstellung, bald als das Radical Methyl im freien Zustande oder Dimethyl



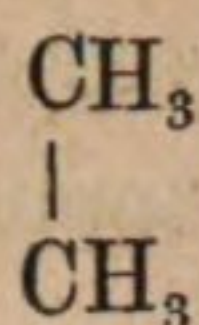
bald als Aethylwasserstoff



bezeichnet wurde. So lange die Formeln verschieden waren, wurde auch die Nichtidentität beider Verbindungen behauptet. Als aber die Strukturtheorie keine Isomerie bei dieser Verbindung vorhersehen konnte, wurde die von *Schorlemmer* nachgewiesene Identität des Methyls und Aethylwasserstoffs anerkannt; für den Augenblick kennt man nur ein Gas von der Zusammensetzung



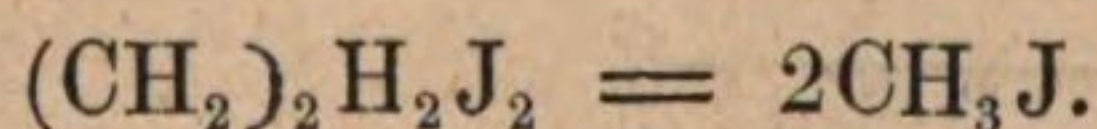
Die Strukturtheorie hat dafür, indem sie einen Strich hinzufügte, um die Verbindung der Kohlenstoffatome anzuzeigen, die Formel



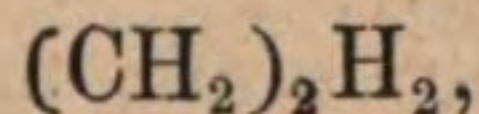
des Dimethyls adoptirt und zugleich die Verbindung als Aethylwasserstoff oder Aethan bezeichnet.

Nach unserer Theorie ist das Methyl CH_3 ebenso unmöglich wie das Aethyl C_2H_5 , weil beide Formeln der Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs widersprechen. Die rationelle Zusammensetzung des Aethans muss daher eine andere sein. Um sie zu ermitteln, brauchen wir uns jedoch nicht in Speculationen über die Lagerung der Atome einzulassen, sondern wir fragen nur nach der Art und Weise, wie die Verbindung entsteht, um dann durch Anwendung der erkannten Gesetze zu der gesuchten rationellen Formel zu gelangen.

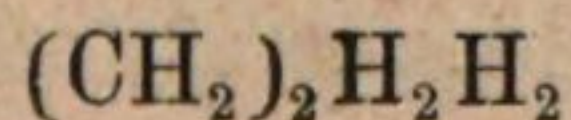
Die Verbindung C_2H_6 wurde von *Frankland* und *Kolbe* im Jahre 1848 durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl oder von Wasser auf Zinkäthyl dargestellt und als Aethylwasserstoff $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ bezeichnet; ein Jahr später gelang es *Kolbe* durch elektrolytische Zersetzung des essigsauren Kalis, *Frankland* durch Einwirkung von Methyljodid auf Zink dieselbe für Methyl C_2H_6 gehaltene Verbindung darzustellen. Die letzte Darstellungsweise gestattet es uns, die rationelle Zusammensetzung der in Frage stehenden Verbindung zu ermitteln. Die rationelle Formel des Methyljodids, CH_3J , ist uns aus dem Vorhergehenden bereits bekannt. Das Methyljodid ist nach unserer Theorie Methylenjodhydrür



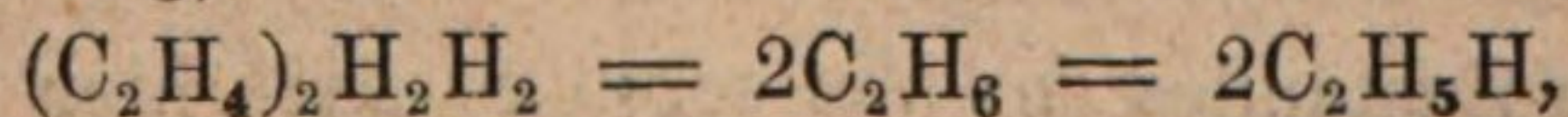
Wird dieser Verbindung das Jod durch Zink entzogen, so bleibt ein Rest,



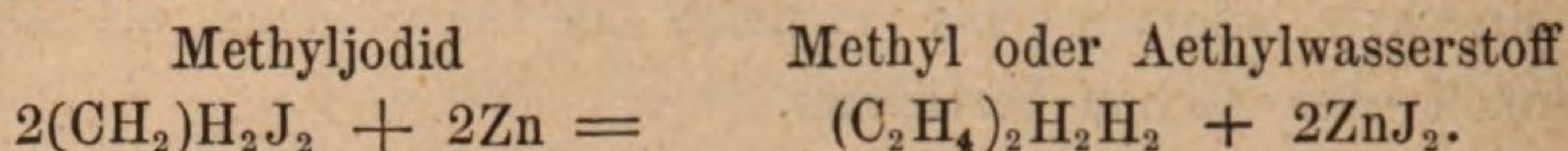
nach, der jedoch eine Lücke in sich enthält und daher nicht existenzfähig ist. Die Folge davon ist das Zerfallen dieses Restes in seine Bestandtheile; es entsteht Methylen $2(\text{CH}_2)$, welches sich jedoch sofort in Aethylen, C_2H_4 , verwandelt, und Wasserstoff. Beide verbinden sich aber sogleich wieder und bilden, da die Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit anderen einwerthigen Bestandtheilen nur nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile erfolgen, eine genau nach dem Typus des Sumpfgases



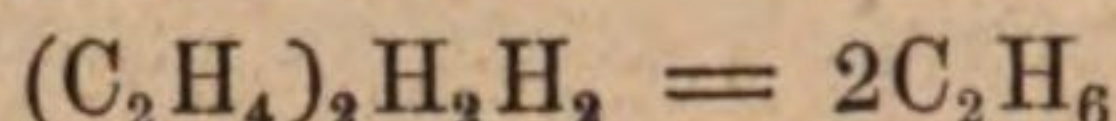
gebildete Verbindung,



welche wir als Aethylenwasserstoff bezeichnen können. Die Reaction erfolgt also zwischen doppelten Aequivalenten nach folgendem Schema:



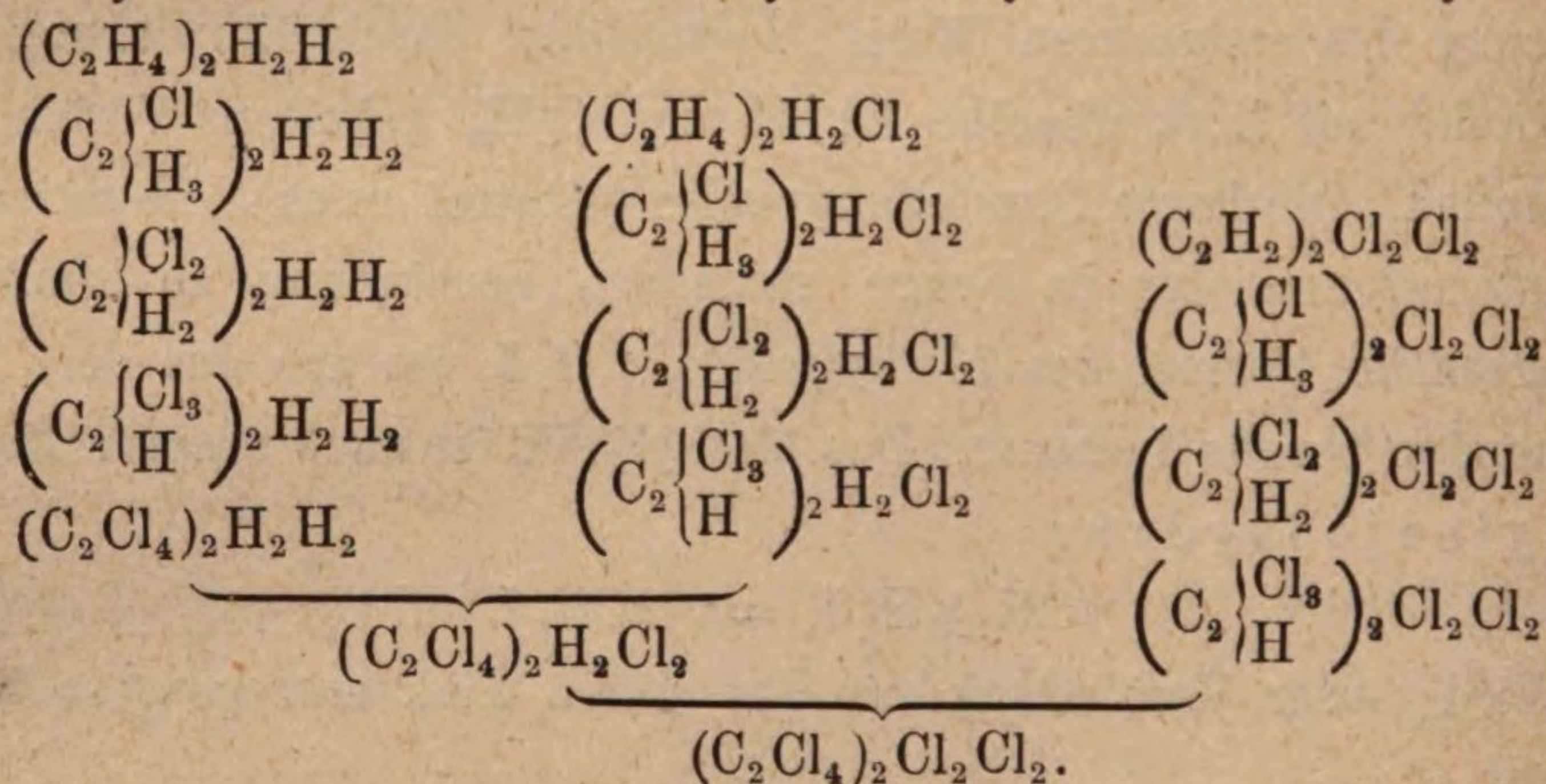
Alle in der Chemie als Methyl, Aethylwasserstoff oder Aethan bezeichneten Verbindungen sind daher nichts anderes als Aethylenwasserstoff. Das nach der Formel



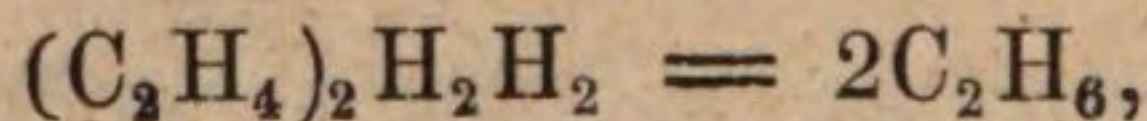
berechnete Gewicht 60 der Verbindung ist daher auch viermal grösser als die beobachtete Dichtigkeit 15 des Methyls oder Aethylwasserstoffs.

Ebenso wie für das Sumpfgas lassen sich auch für den Aethylenwasserstoff, je nachdem ob man von dieser Verbindung selbst oder von dem Aethylenchlorhydrür oder dem Aethylenchloride ausgeht, verschiedene isomere Substitutionsproducte vorhersehen, welche sich aus der folgenden Zusammenstellung ergeben.

Aus Aethylenwasserstoff. Aus Aethylenchlorhydrür. Aus Aethylenchlorid.



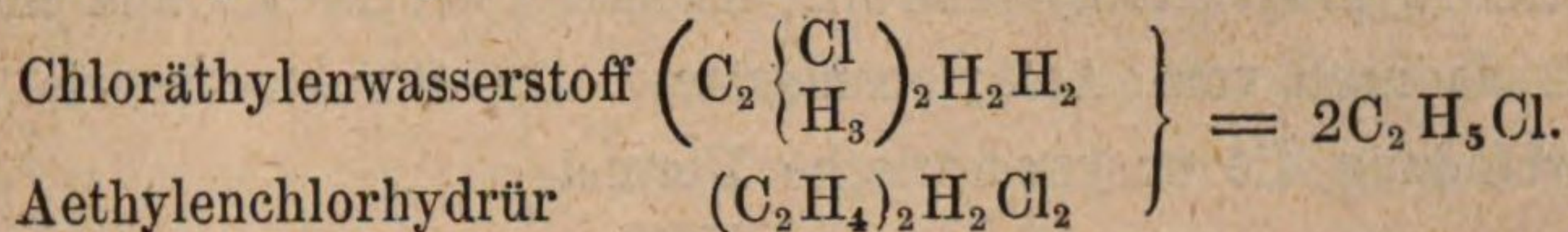
Mehr als drei Isomerien sind unter diesen Substitutionsproducten nicht möglich, weshalb auch diese Zahl bei den bekannten isomeren Verbindungen nicht überschritten wird. Bei dem Aethylenwasserstoff



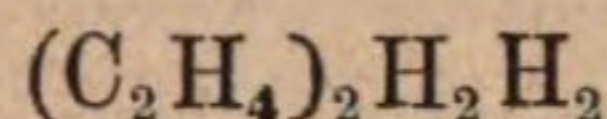
da es nur aus zwei Elementen besteht und das in ihm enthaltene Radical, C_2H_4 , nur Dimethylen sein kann, sind Isomerien nicht möglich, weshalb auch das Methyl und der Aethylwasserstoff sich als identisch mit einander erwiesen haben.

Werden aber im Aethylenwasserstoff 2 Aequivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente Chlor substituirt, wobei diese Substitution wegen des condensirten Zustandes des Wasserstoffs auch hier nur nach paaren

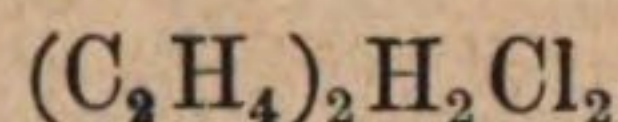
Aequivalenten erfolgen kann, so sind je nachdem ob das Chlor den Wasserstoff im Radical oder ausserhalb des Radicales vertritt, zwei isomere Verbindungen möglich:



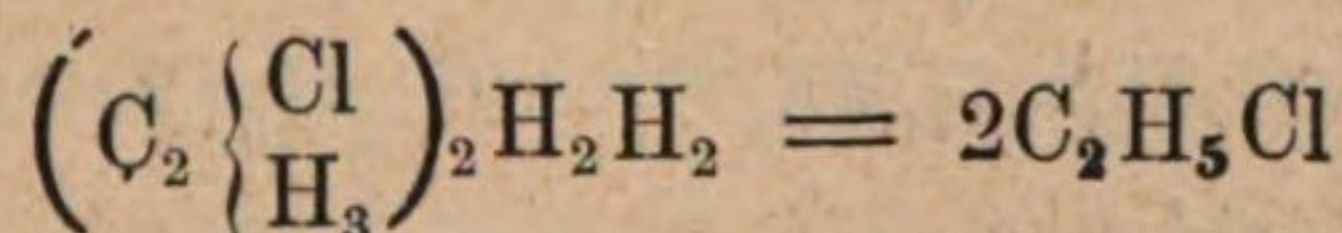
Die zweite Verbindung, das Aethylenchlorhydrür wird gegenwärtig in der Chemie als Aethylchlorid $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Cl}$ bezeichnet und entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol oder Aether, aber auch durch directe Verbindung des Aethylens mit Salzsäure bei langanhaltendem Erhitzen. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $+11^\circ \text{C}$. siedet und sich in Wasser wenig löst. Bei Einwirkung von Chlor auf Methyl oder Aethylwasserstoff, d. h. Aethylenwasserstoff



entsteht ein Substitutionsproduct, welches mit dem Aethylchlorid oder Aethylenchlorhydrür

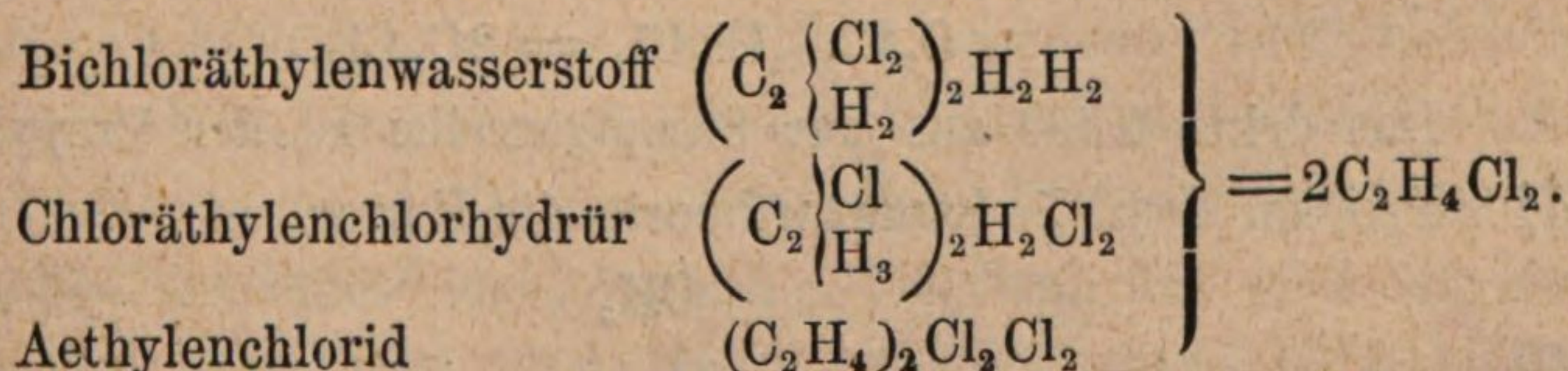


zwar gleich zusammengesetzt, aber doch von demselben verschieden ist, indem es bei $+18^\circ \text{C}$. noch gasförmig ist und sich durch seine Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Diese Verschiedenheit erklärt sich durch die Annahme, dass der Wasserstoff in diesem Falle im Radical selbst durch das Chlor substituirt wird und dass wir folglich einen Chloräthylenwasserstoff



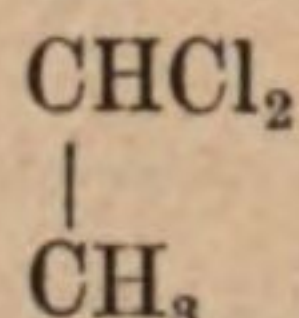
vor uns haben.

Werden in dem Aethylenwasserstoff 4H durch 4Cl ersetzt, so sind drei isomere Verbindungen möglich, nämlich



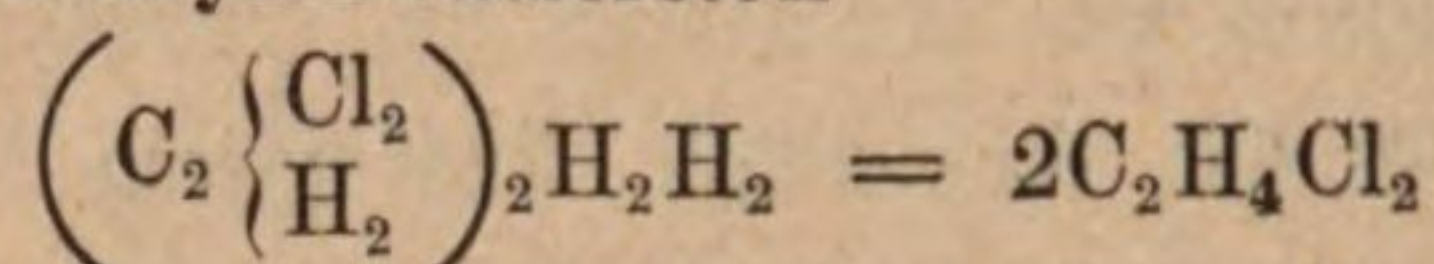
Die letzte dieser Verbindungen ist das bekannte Aethylenchlorid $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{Cl}_2$, welches sich leicht bildet, wenn Aethylen und Chlor im feuchten Zustande auf einander wirken. Es ist eine farblose, angenehm riechende, im Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 84°C . siedet.

Das Chloräthylenchlorhydrür $(C_2 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix})_2 H_2 Cl_2 = 2C_2 H_4 Cl.Cl$. Monochloräthylchlorid entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Äthylenchlorhydrür (Äthylchlorid). Es siedet bei $59^\circ C$. und unterscheidet sich dadurch vom Äthylenchloride. Die Strukturtheorie gibt dieser Verbindung die unsymmetrische Formel



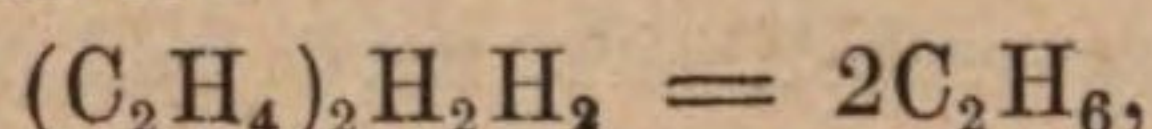
und bezeichnet sie auch als Äthylidenchlorid.

Ob der Bichloräthylenwasserstoff

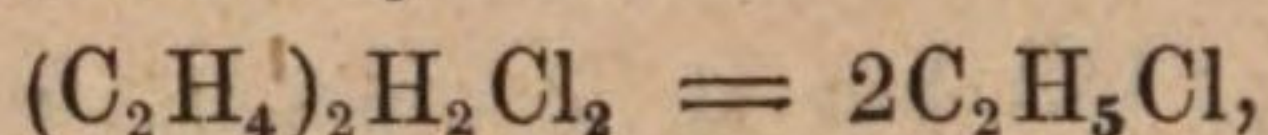


schon bekannt ist, scheint noch ungewiss zu sein. Zwei Volumen Chlor und 1 Volum Äthylenwasserstoff (Methyl, Äthylwasserstoff) geben ein flüssiges Product, welches diese Verbindung sein könnte.

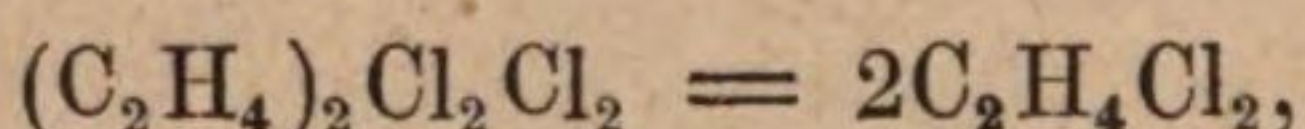
Die weiteren Substitutionsproducte des Äthylenchlorhydrürs und des Äthylenchlorids haben wir bereits bei der Discussion der rationellen Formel des Äthylchlorids kennen gelernt. An diese Verbindungen reihen sich noch die Substitutionsproducte des Äthylenwasserstoffs an. Sie sind alle nach einem und demselben Typus gebildet, daher ist auch das Endproduct aller drei Reihen, mag man von dem Äthylenwasserstoff



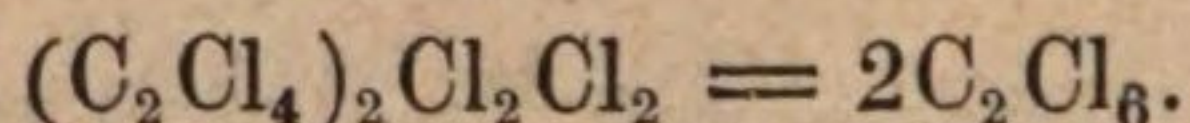
oder von dem Äthylenchlorhydrüre



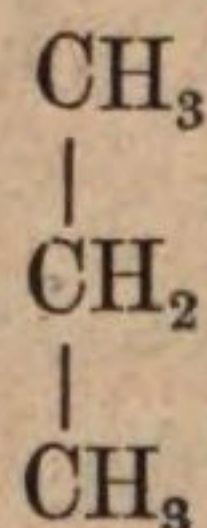
oder dem Äthylenchloride



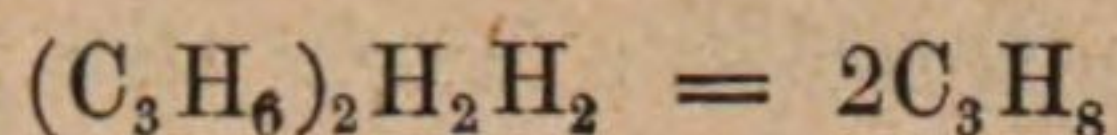
ausgehen, ein und derselbe und ebenfalls nach demselben Typus gebildete Anderthalb-Chlorkohlenstoff,



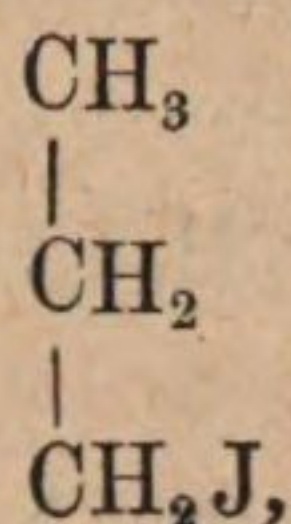
Das dritte Glied aus der Sumpfgasreihe ist der Propylwasserstoff oder Propan, dem die Strukturtheorie die Formel



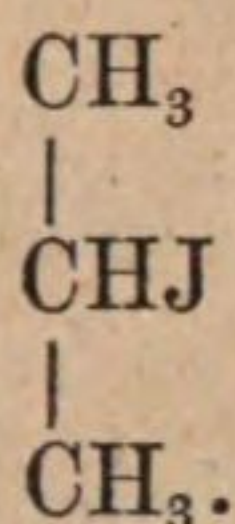
gibt; nach unserer Anschauungsweise und nach Analogie des Sumpfgases und des Äthylenwasserstoffs kann diese Verbindung nur Propylenwasserstoff



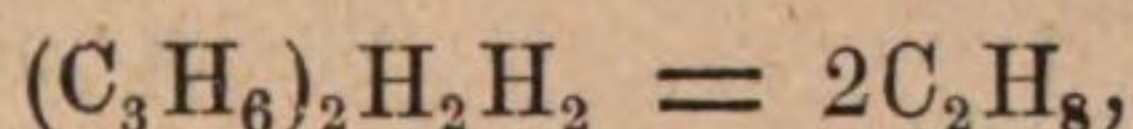
sein. Die Strukturtheorie behauptet ferner die Unmöglichkeit einer mit dem Propylwasserstoff isomeren Verbindung und erklärt die Verschiedenheit des Propylchlorids, -bromids und -jodids von den isomeren Isopropylverbindungen durch eine verschiedene Lage der Chlor-, Brom- oder Jodatome im Molecül; dem Propyljodid gibt sie die Formel



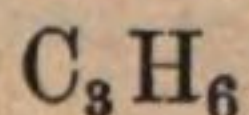
dem Isopropyljodid die Formel



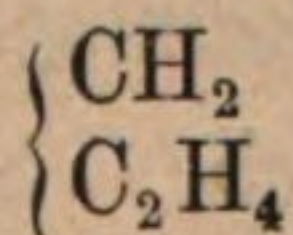
Da nach unserer Ansicht die verschiedene Stellung der chemischen Zeichen in den Formeln keine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der isomeren Verbindungen gibt, so sehen wir uns veranlasst, nach einer anderen auf den inneren Bewegungen beruhenden Ursache zu suchen. Zwar genügt die einfache Formel



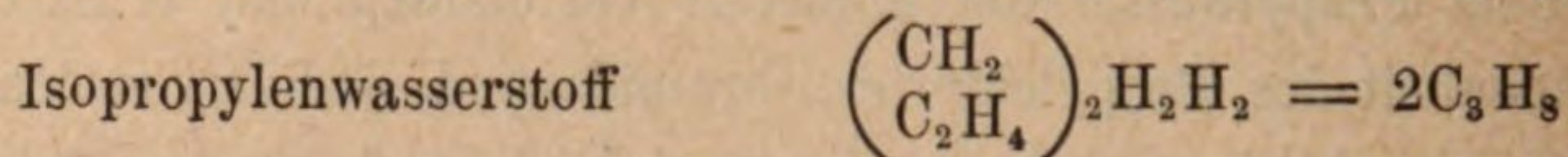
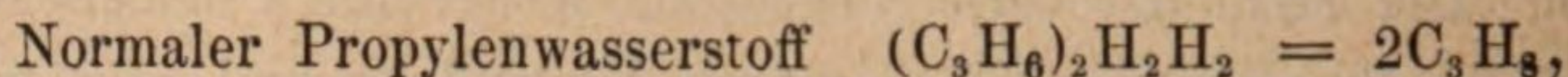
um die an den Propylenverbindungen beobachteten Isomerien zu erklären, da die Substitution des Wasserstoffs, sei es im Radical oder ausser dem Radical, uns in derselben Weise wie bei den Verbindungen des Methylen und des Aethylens drei isomere Verbindungen vorhersehen lässt, eine Zahl, welche durch die Beobachtungen niemals überschritten worden ist. Dadurch ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei den Verbindungen des Propylens und denjenigen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, welche noch mehr Kohlenstoff in sich enthalten, die Isomerien auch auf einer verschiedenen Zusammensetzung des Radicals selbst begründet sein können. Obgleich bis jetzt nur ein Propylenwasserstoff bekannt ist, so lässt sich doch annehmen, dass das in ihm als Radical enthaltene Propylen



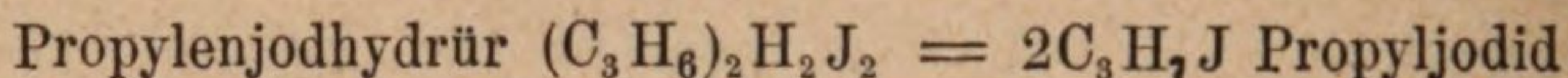
auch ein Methylen-Aethylen oder Isopropylen



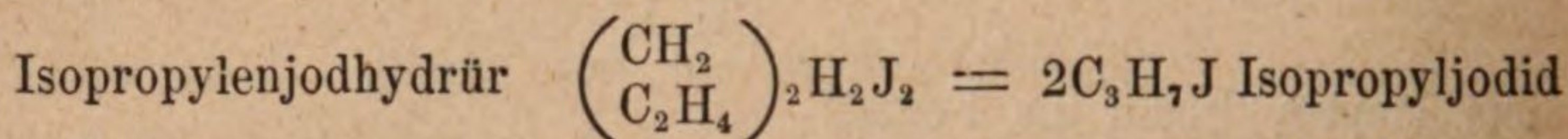
sein kann, und dem entsprechend lassen sich auch zwei verschiedene Propylenwasserstoffe:



voraussetzen. Durch Substitution des Wasserstoffs in diesen Verbindungen würden dann die beiden bekannten Propyljodide entstehen und ihre rationellen Formeln

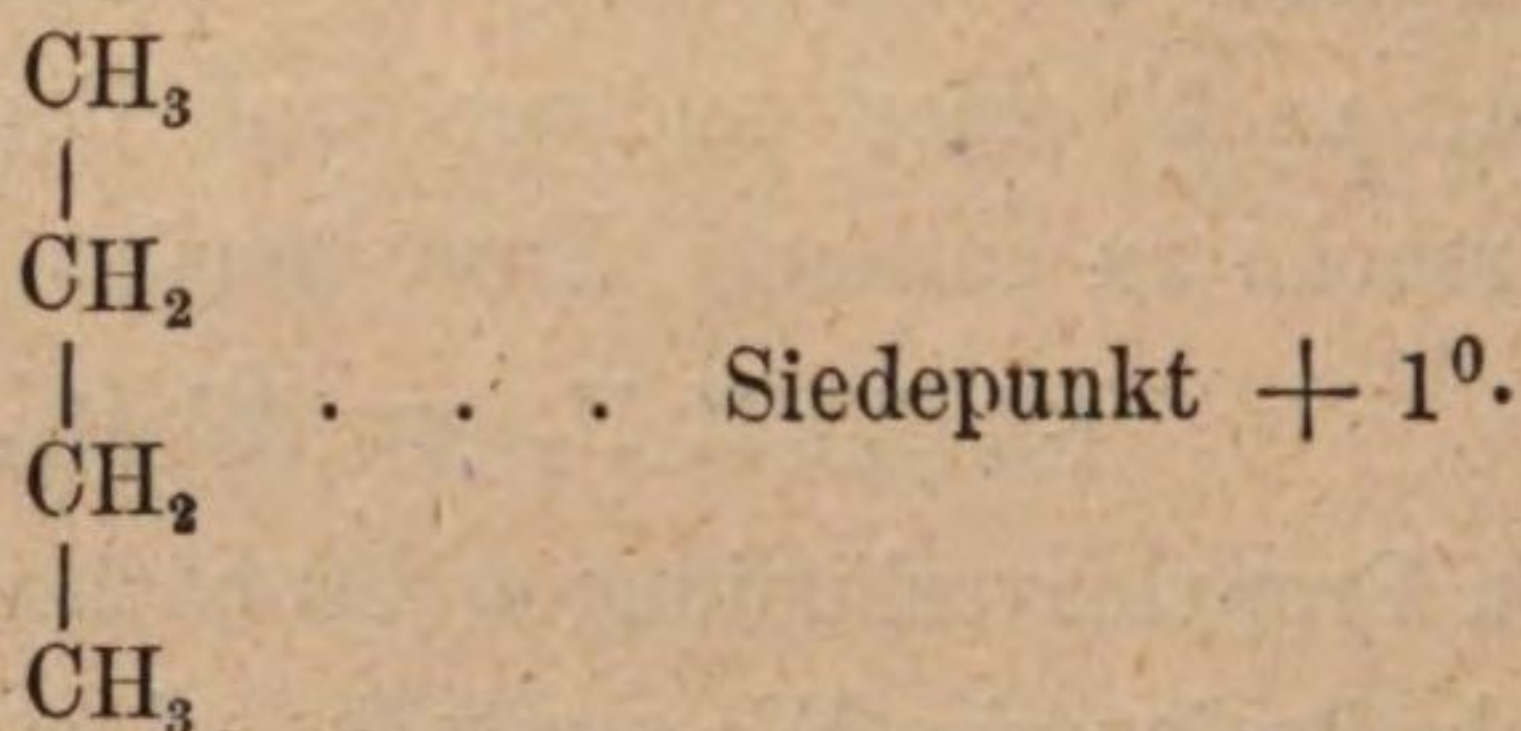


und

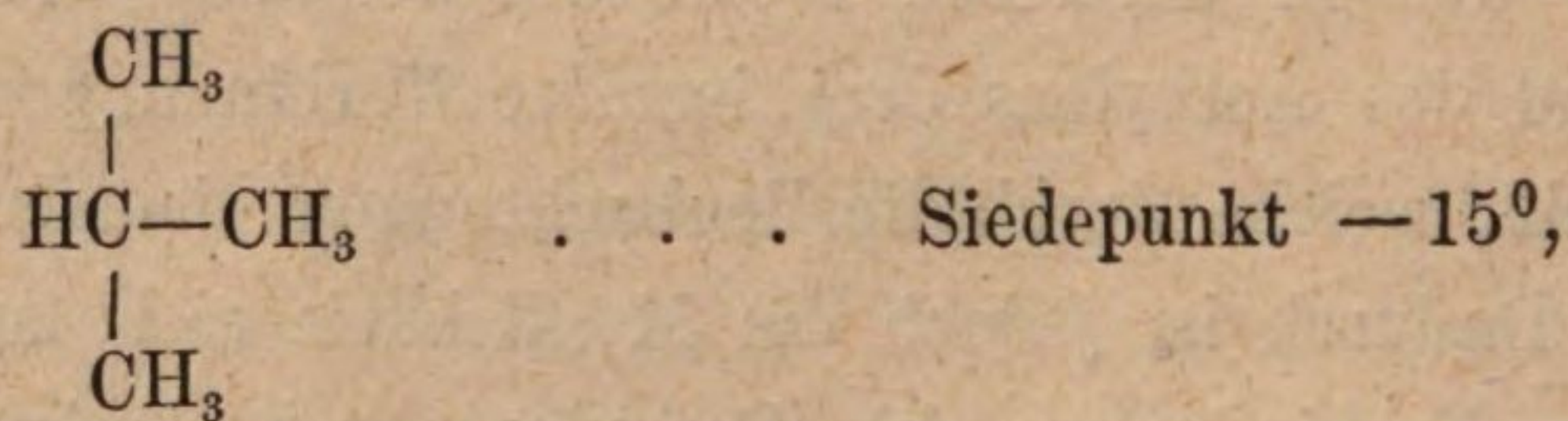


sein.

Das vierte Glied aus der Sumpfgasreihe ist der Butylwasserstoff oder Butan C_4H_{10} . Man kennt zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, deren Verschiedenheit in der Strukturtheorie durch folgende Formeln ausgedrückt wird: In dem normalen Butylwasserstoff sollen die Kohlenstoffatome in einfacher Kette an einander gereiht sein,



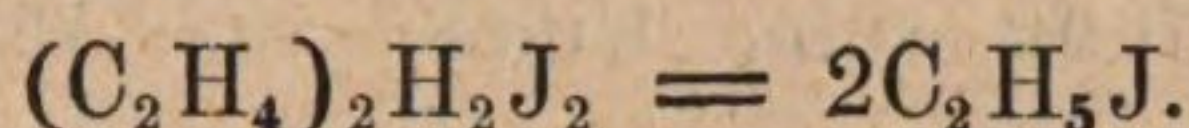
In dem isomeren Trimethylmethan,



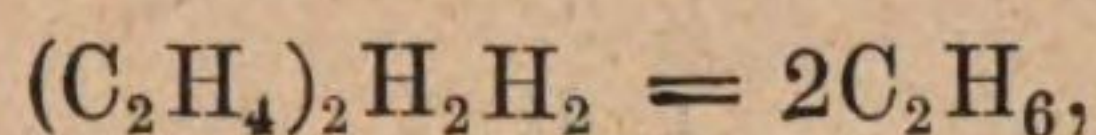
soll dagegen ein Kohlenstoffatom drei andere binden. Die Strukturchemiker sprechen mit einer solchen Bestimmtheit ihre Ansicht über die Aneinanderlagerung der Atome aus, dass der in die Geheimnisse der Wissenschaft Nichteingeweihte glauben könnte, dass sie ein Mittel besitzen, um in das Innere der Körper hineinzublicken. Wir haben erkannt, dass alle ihre Ansichten auf Hypothesen beruhen, und verlangen daher von unserer Theorie, dass sie bei der Aufstellung der rationellen Formel einer Verbindung zugleich die Erklärung der Entstehungsart dieser letzteren gebe. Nun ist aber der Butylwasserstoff

isomer und identisch mit dem Alkoholradical im freien Zustande, Diäthyl C_4H_{10} der Typentheorie; wir brauchen daher nur die Darstellungsweise dieser Verbindung zu verfolgen, um die rationelle Formel, sowohl des Aethyls als des Butylwasserstoffs, zu erhalten.

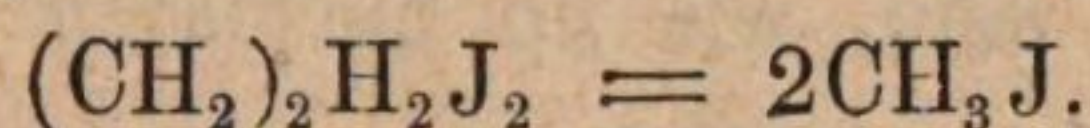
Das Äethyl, C_4H_{10} , wurde von *Frankland* im Jahre 1849 zuerst dargestellt. Man erhält es, indem man Jodäthyl mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150^0 erhitzt. Die rationelle Zusammensetzung des Jodäthyls ist uns aber bereits bekannt; es ist Aethylenjodhydrür,



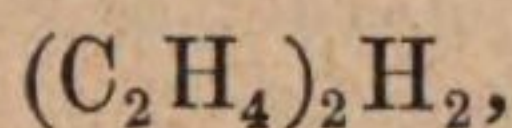
Wird dieser Verbindung das Jod entzogen, so ist der eintretende Vorgang genau derselbe, wie bei der Bildung des Aethylenwasserstoffs,



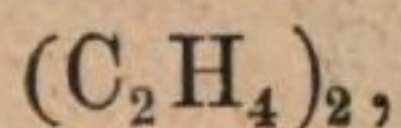
aus Methylenjodhydrür,



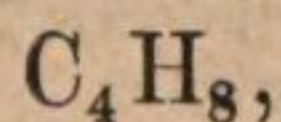
Der nachbleibende Rest,



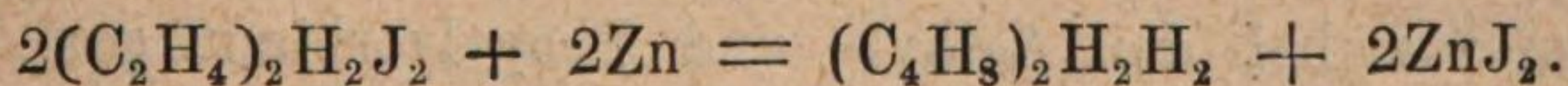
ist nicht normal gebildet und für sich nicht existenzfähig und zerfällt daher in seine Bestandtheile, in



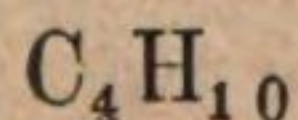
oder vielmehr Butylen



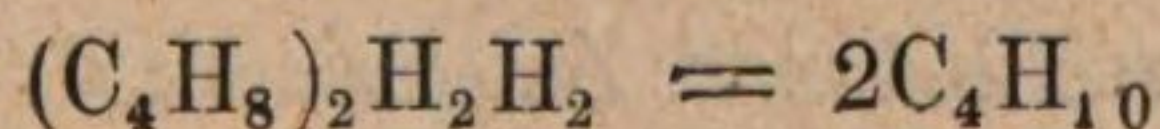
und in Wasserstoff, H_2 , welche sich jedoch gleich wieder nach gleichen mechanischen Aequivalenten mit einander vereinigen. Da aber das Butylen eine doppelt so grosse Menge Wasserstoff zu seiner Verbindung erfordert, so geht die ganze Reaction zwischen einer doppelten Anzahl von Aequivalenten vor sich und zwar nach folgendem Schema:



Wir erkennen daraus, dass ebenso wie das Methyl Aethylenwasserstoff ist, auch das von *Frankland* entdeckte Aethyl im freien Zustande

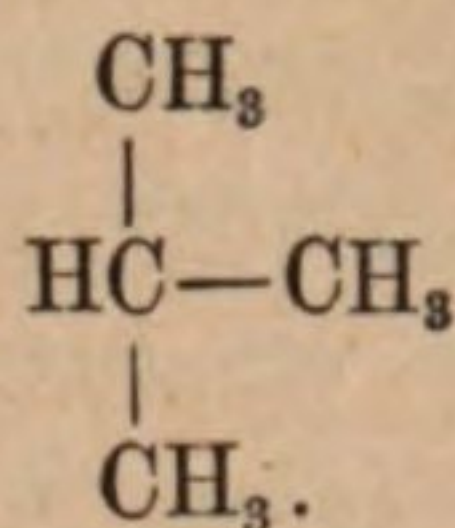


nur Butylenwasserstoff

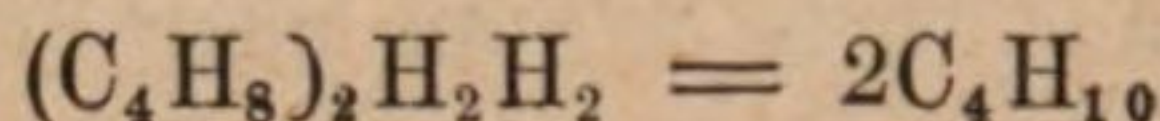


sein kann, und erhalten dadurch zugleich die rationelle Formel, sowohl für das Aethyl der Typentheorie, wie für den Butylwasserstoff der Strukturtheorie.

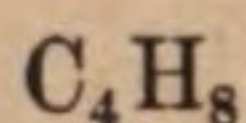
Ebenso einfach ergibt sich dann auch die Zusammensetzung des mit dem Butylwasserstoff isomeren Trimethylmethans



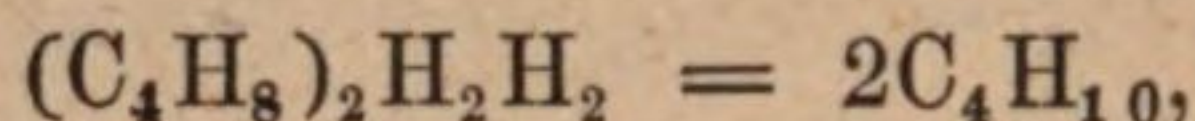
Isomer mit dem Butylenwasserstoff



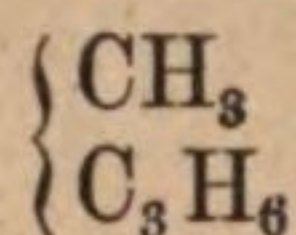
kann nur eine Verbindung sein, welche sich von ihm durch die Zusammensetzung ihres Radicales unterscheidet, weil der ausserradicale Wasserstoff als ein Element sich immer gleich bleibt. Nun kann aber das Butylen



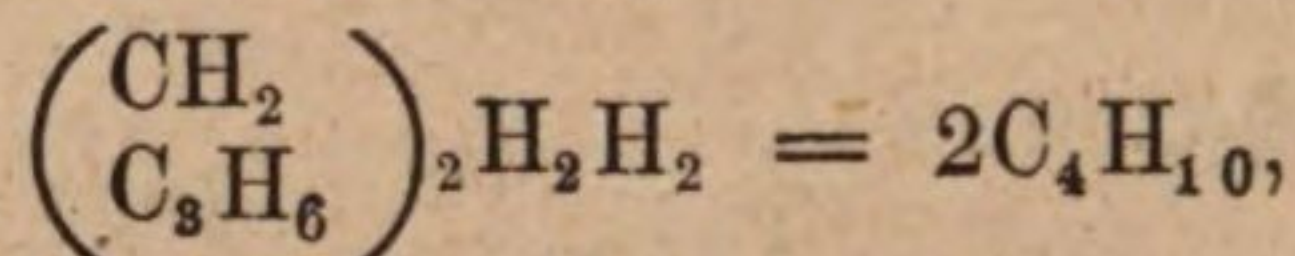
entweder Tetramethylen sein, wie im normalen Butylenwasserstoff



oder ein Methylen-Propylen



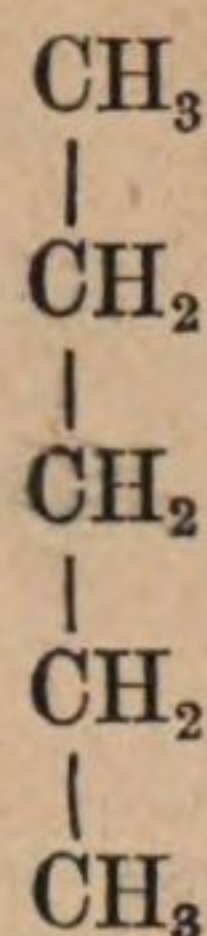
wie in dem Isobutylenwasserstoff



dessen Formel uns die rationelle Zusammensetzung des Trimethylmethans der Strukturtheorie gibt.

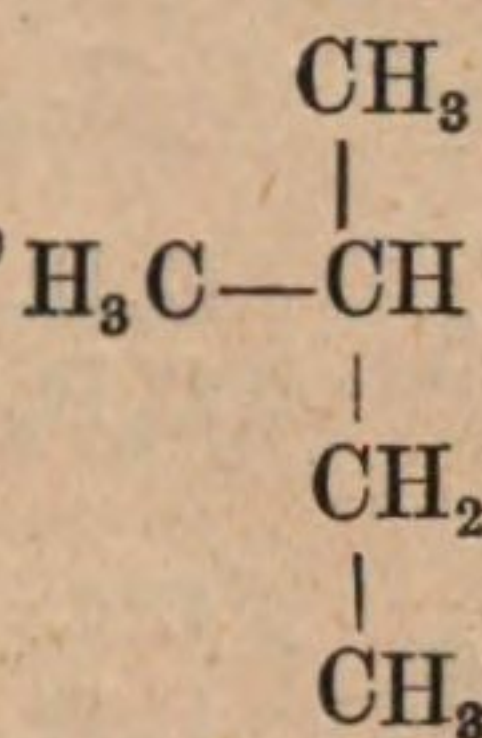
Durch Substitution des Wasserstoffs in den beiden Formeln durch Chlor, Brom oder Jod erhält man die Zusammensetzung des Butylchlorids, -bromids oder -jodids, wobei die stattfindenden Isomerien ihre Erklärung, wie bei den Aethyl- und Propylverbindungen entweder durch die verschiedene Stellung des Halogens in dem Radical oder ausserhalb desselben, oder durch die verschiedene Zusammensetzung des Radicales selbst ihre einfache Erklärung finden. Die Isomerien der übrigen Kohlenwasserstoffe aus der Sumpfgasreihe finden ihre Erklärung in derselben Weise, wie die des Butylenwasserstoffs durch die Annahme einer verschiedenen Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Radicale. Von der empirischen Zusammensetzung C_5H_{12} kennt man drei Verbindungen. Die Strukturtheorie gibt ihnen folgende Namen und Formeln:

Pentan, Aethylpropyl,
normaler Amylwasserstoff



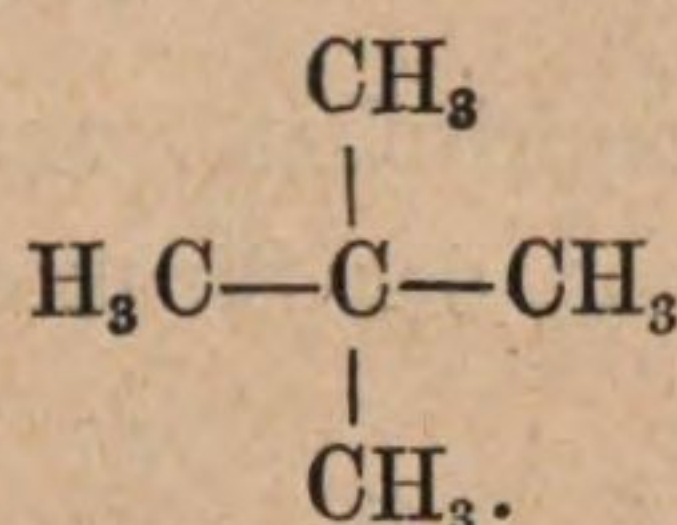
Siedepunkt 38°

Amylwasserstoff aus Fuselöl,
Dimethyäthylmethan



„ 30°

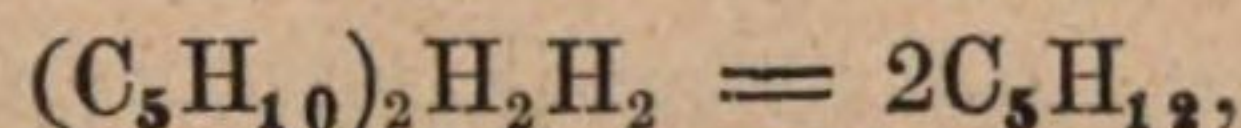
Tetramethylmethan



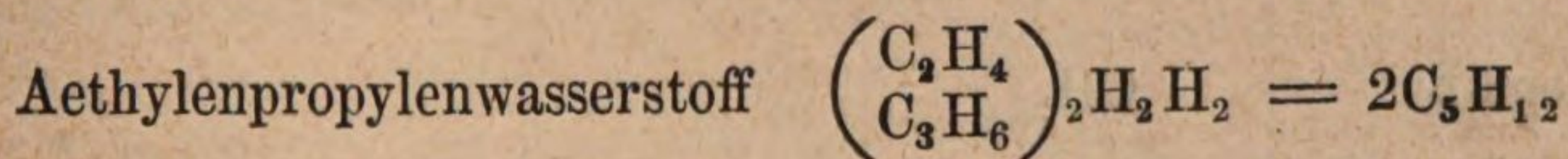
„ 9,50

Nach unserer Theorie sind diese Verbindungen

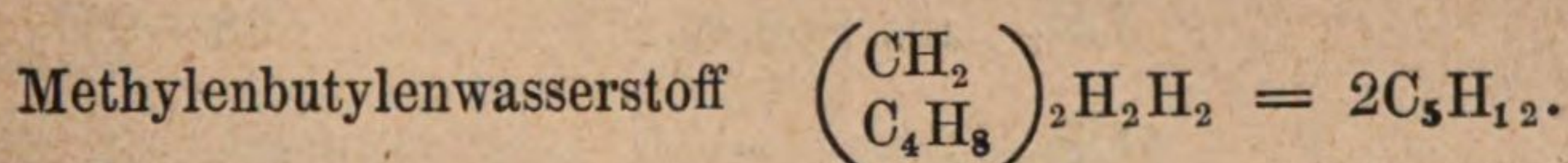
Amylenwasserstoff



Aethylenpropylenwasserstoff

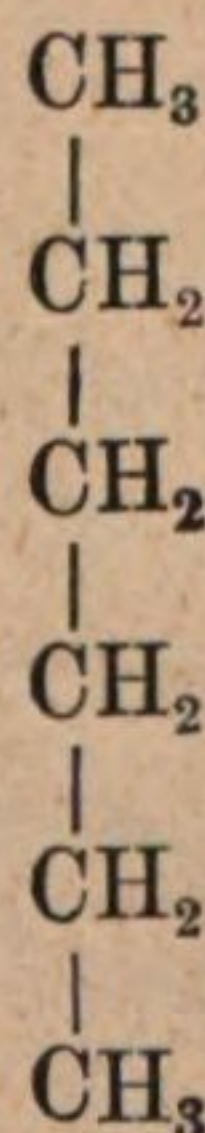


Methylenbutylenwasserstoff



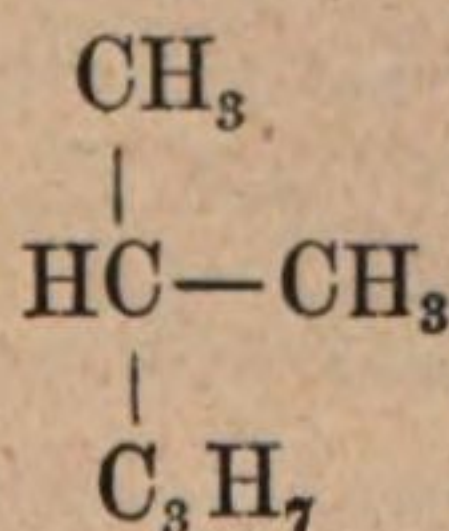
Von der empirischen Zusammensetzung C_6H_{14} kennt man ebenfalls drei Verbindungen. Die Namen und Formeln der Strukturtheorie sind folgende:

Hexan . . .



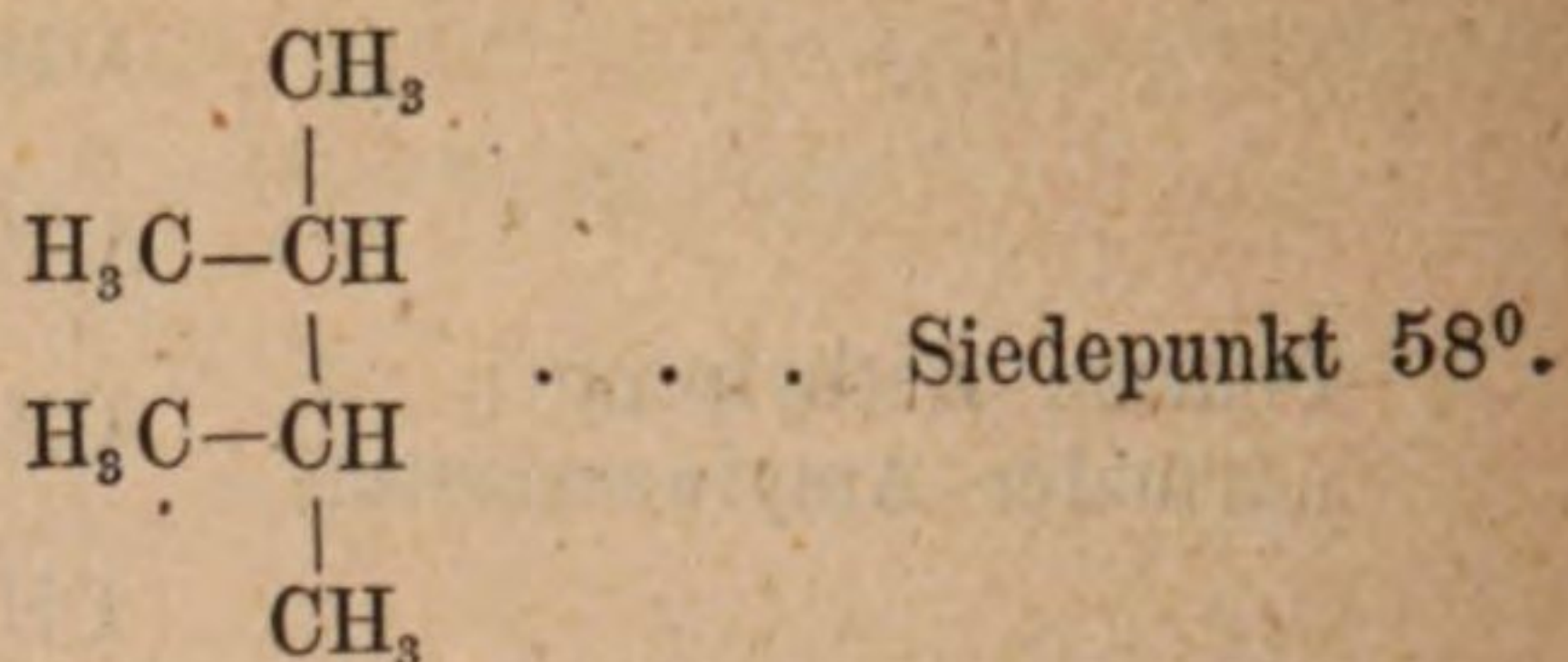
. Siedepunkt 70°

Dimethylpropylmethan,
Aethylbutyl

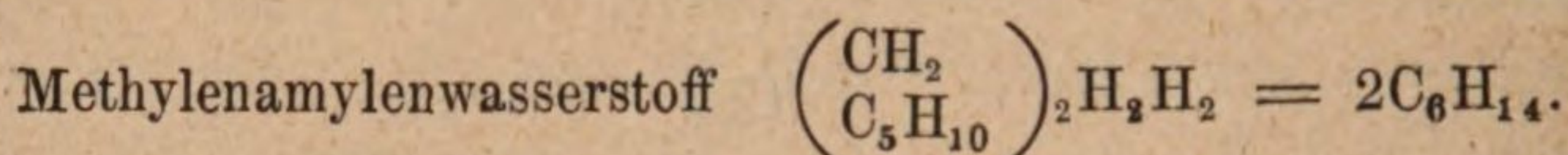
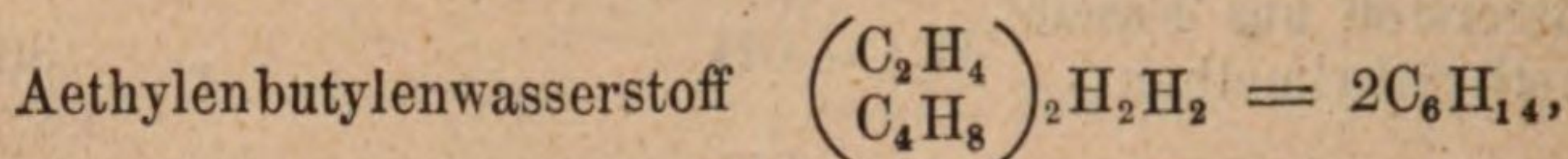


. „ 62°

Tetramethyläthan

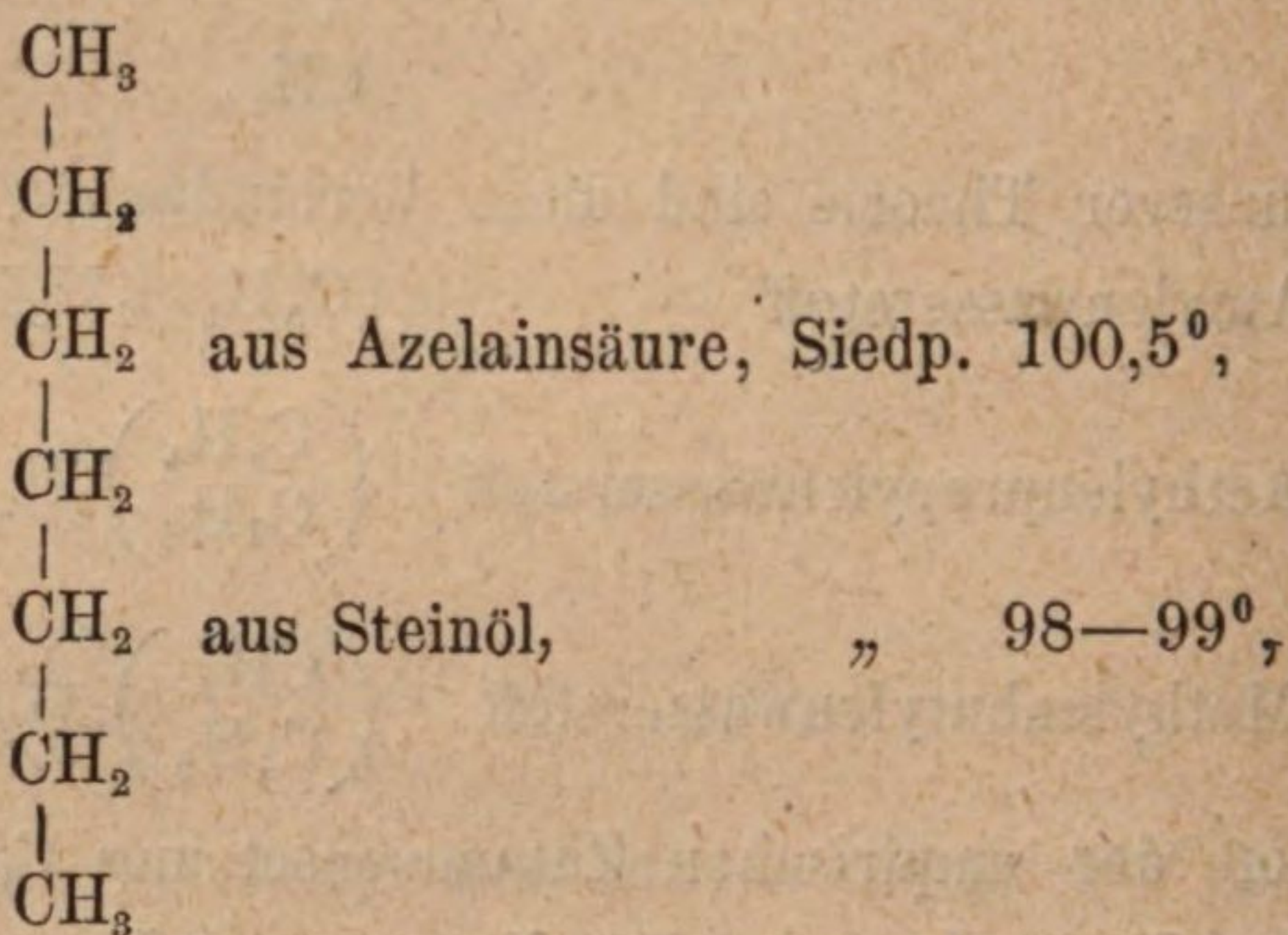
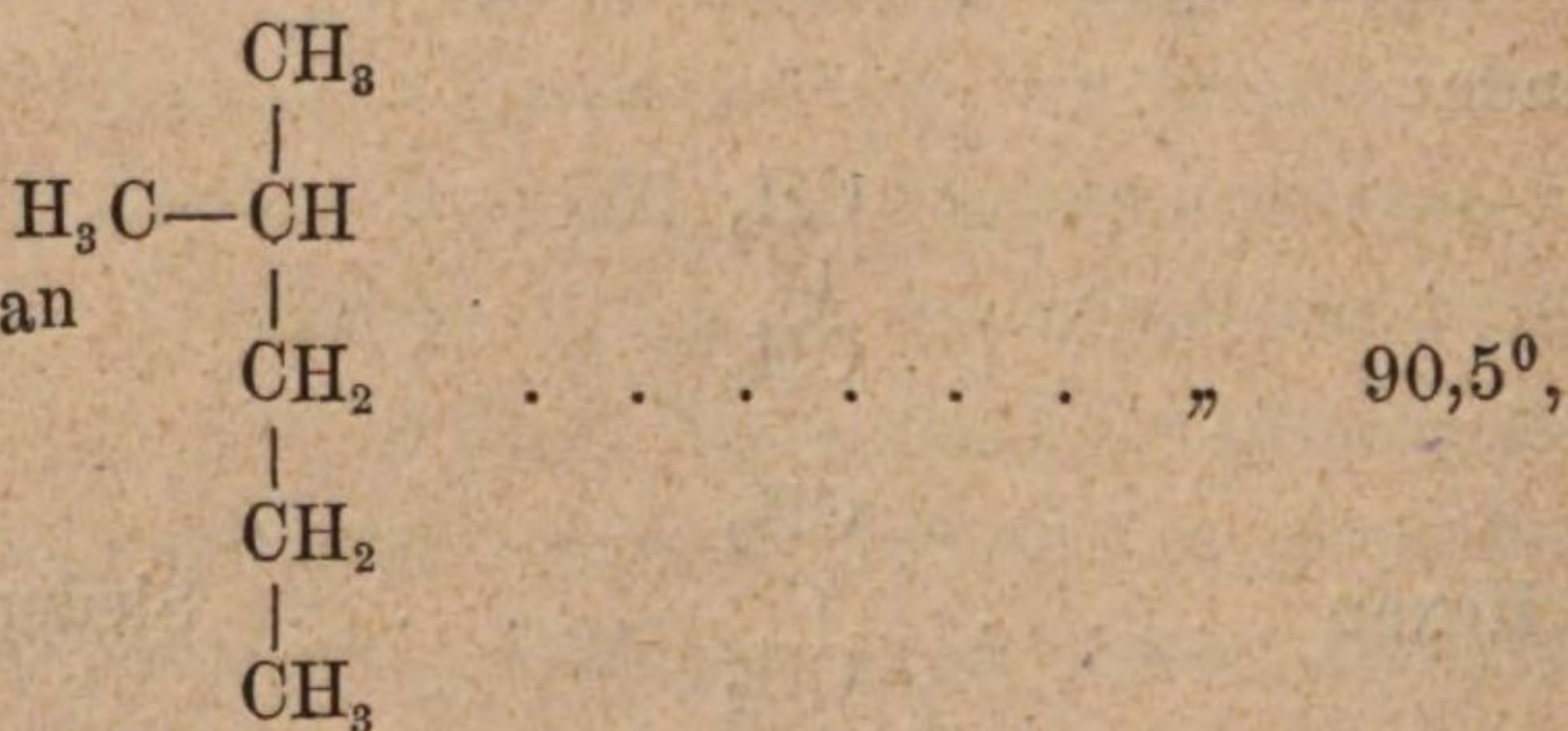
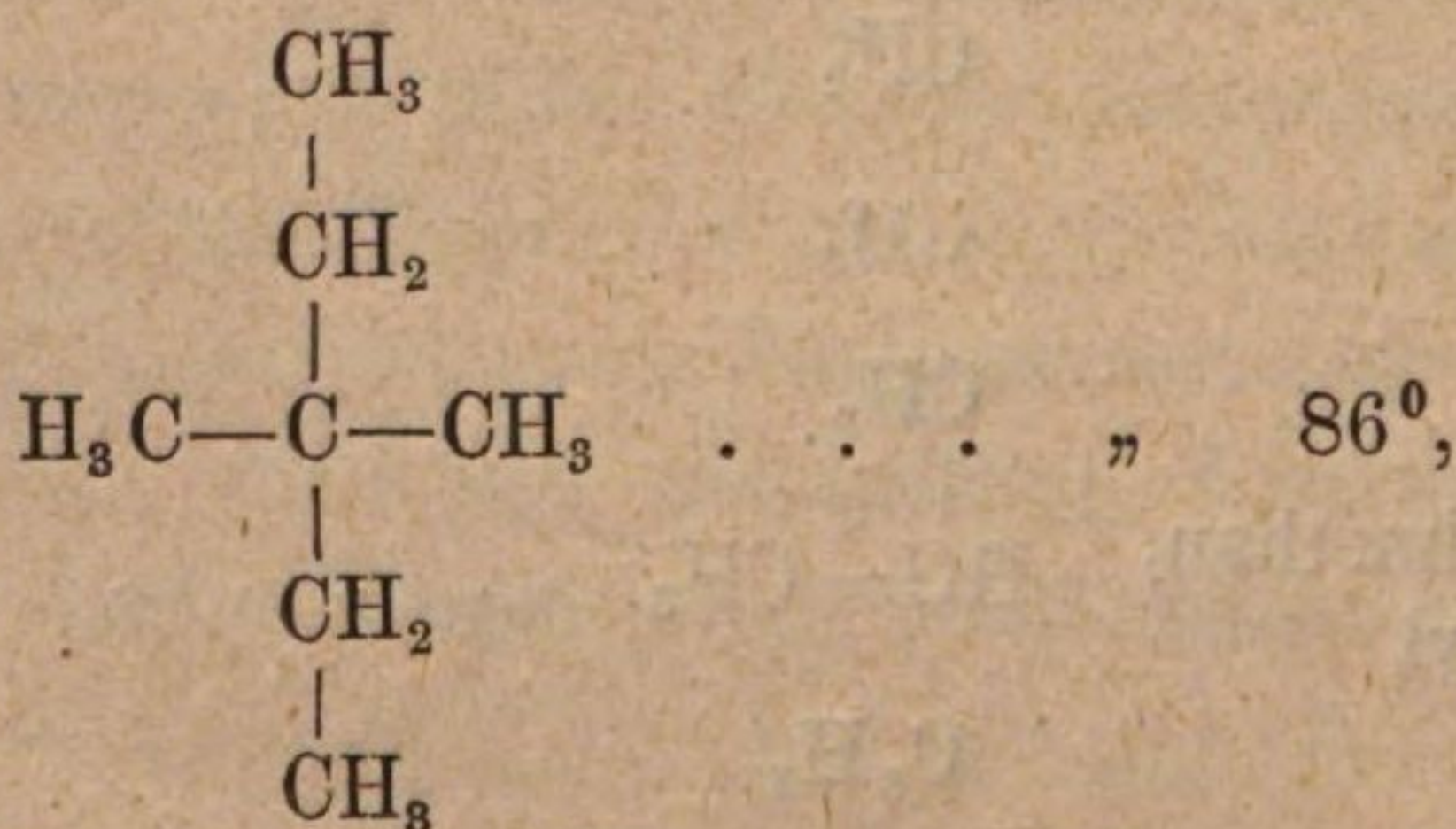


Nach unserer Theorie sind diese Verbindungen

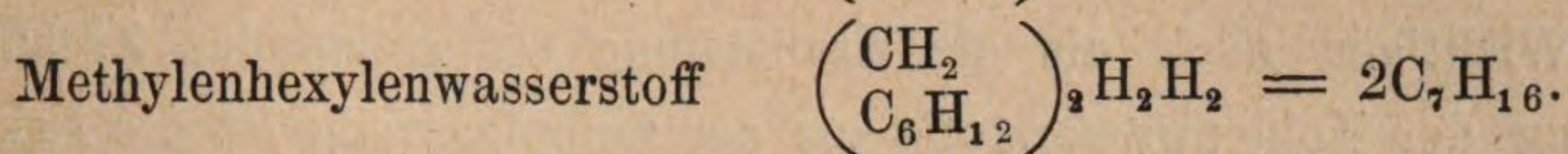
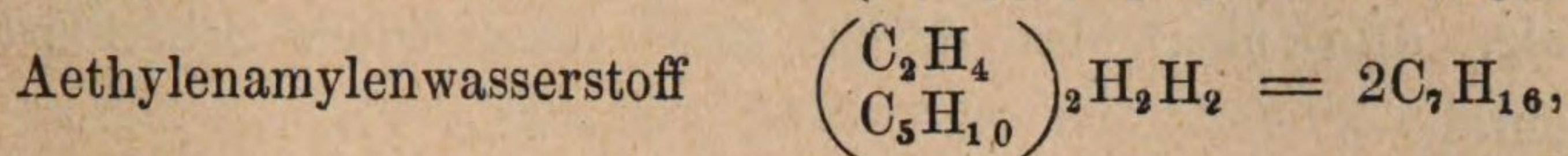


Die drei nach der empirischen Formel C_7H_{16} zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe sind nach der Strukturtheorie

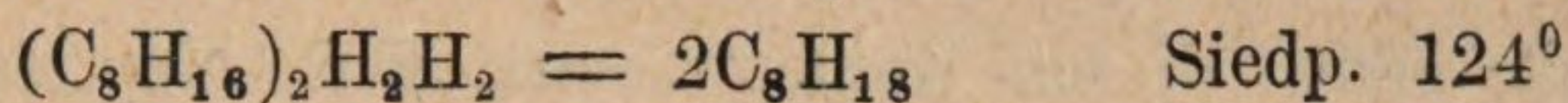
Heptan

Aethylamyl
DimethylbutylmetanDimethyldiäthyl
methan

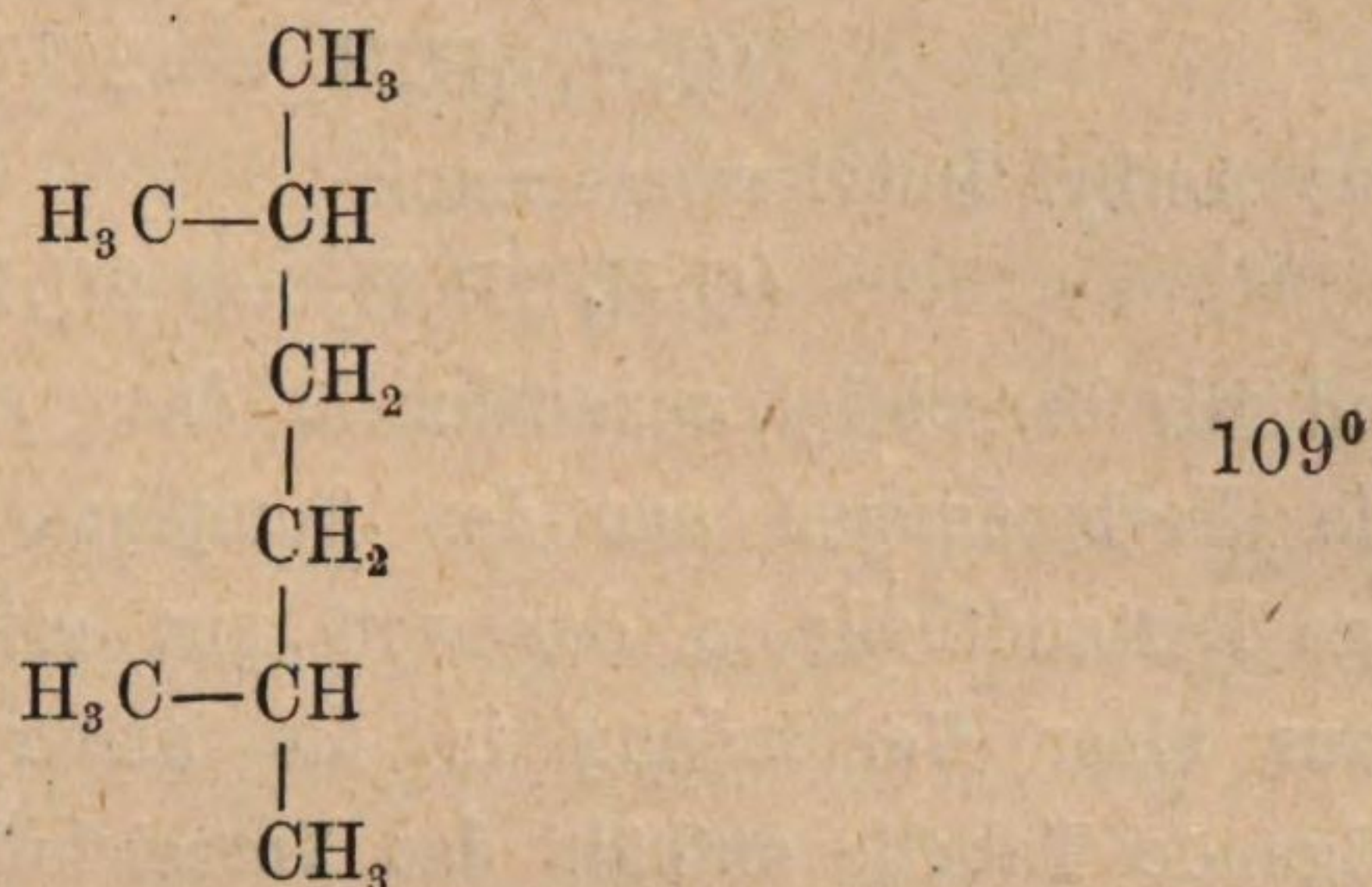
Nach unserer Theorie sind diese Verbindungen:



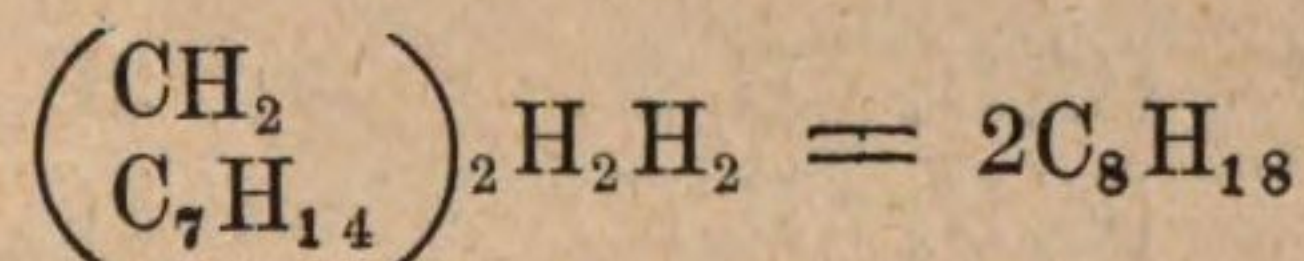
Endlich ist noch isomer mit dem Octylenwasserstoff oder Octan



das Tetramethylbutan

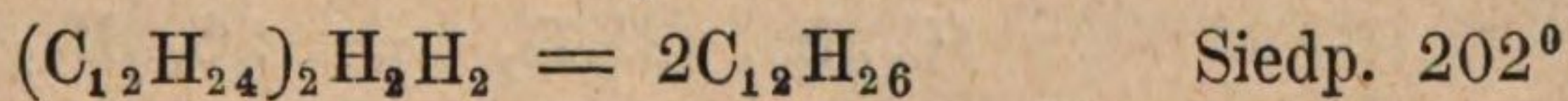


der Strukturtheorie, welches nach unserer Theorie ein Methylen-Heptylenwasserstoff

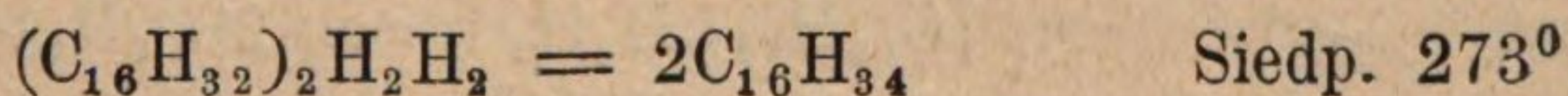


sein könnte.

Für den Dodekan oder Dihexylenwasserstoff



und den Hekdekan oder Cetenwasserstoff

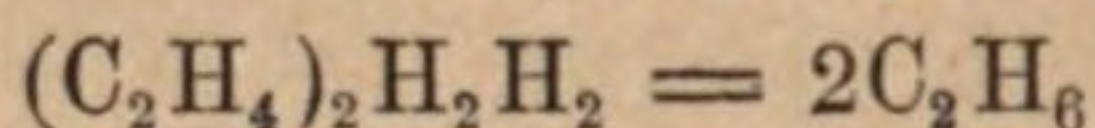


sind keine Isomerien bekannt. —

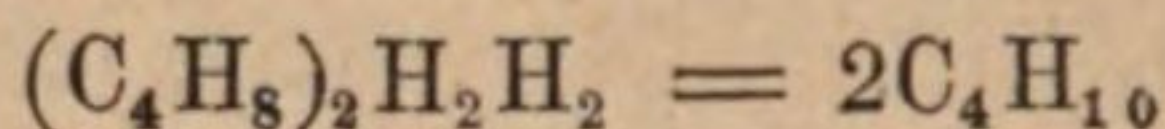
In den normalen Verbindungen sind nach der Strukturtheorie die Kohlenstoffatome in einfacher Kette aneinander gereiht. Man schreibt zuerst CH_3 , dann die Seite hinunter CH_2 , zuletzt wieder CH_3 , verbindet jedes C mit den anderen durch einen Strich und die rationelle Formel der Strukturtheorie ist fertig. Will man isomere Verbindungen darstellen, so hängt man an die so entstandene Säule links oder rechts weitere CH_3 an. In Bezug auf die Isomerien steht unsere Theorie der Strukturtheorie nicht nach, sondern besitzt noch den grossen Vorzug, dass sie keiner Speculationen über die Lagerung der Atome bedarf, keine hypothetischen Gruppierungen der Elemente voraussetzt, sondern alle Verbindungen auf bekannte und im freien

Zustände dargestellte oder darstellbare Körper zurückführt. Die Isomerien erklären sich durch eine verschiedene Zusammensetzung der Radicale, also nicht bloß durch eine verschiedene Schreibart der Formeln.

Wichtiger noch als die Ermittlung der rationellen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe aus der Sumpfgasreihe ist die Erkenntnis, dass die sogenannten einatomigen Alkoholradicale im freien Zustande mit diesen Kohlenwasserstoffen identisch sind. Nachdem wir erkannt haben, dass das Methyl Aethylenwasserstoff,



und das Aethyl Butylenwasserstoff

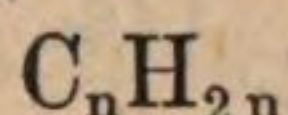


ist, sind wir berechtigt anzunehmen, dass auch die übrigen Alkoholradicale Verbindungen aus der Sumpfgasreihe sind und als einwerthige Bestandtheile in der von uns erkannten Zusammensetzung sich aus einer Verbindung in die andere überführen lassen. Die nachfolgende Tabelle enthält das Verzeichniss dieser Alkoholradicale, wobei ihre Zahl, da sie noch nicht alle im freien Zustande dargestellt sind, sich auf die Zahl der bekannten Alkohole beschränkt.

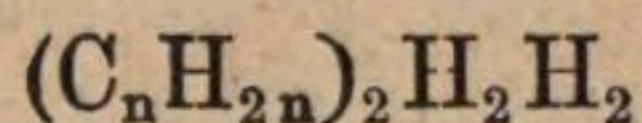
Aethylenwasserstoff	$(C_2H_4)_2H_2H_2$	$=$	$2C_2H_6$	Methyl
Butylenwasserstoff	$(C_4H_8)_2H_2H_2$	$=$	$2C_4H_{10}$	Aethyl
Hexylenwasserstoff	$(C_6H_{12})_2H_2H_2$	$=$	$2C_6H_{14}$	Propyl
Octylenwasserstoff	$(C_8H_{16})_2H_2H_2$	$=$	$2C_8H_{18}$	Butyl
—	$(C_{10}H_{20})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{10}H_{22}$	Amyl
Dihexylenwasserstoff	$(C_{12}H_{24})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{12}H_{26}$	Hexyl
—	$(C_{14}H_{28})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{14}H_{30}$	Heptyl
Cetenwasserstoff	$(C_{16}H_{32})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{16}H_{34}$	Octyl
—	$(C_{18}H_{36})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{18}H_{38}$	Nonyl
—	$(C_{20}H_{40})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{20}H_{42}$	Dekatyl
—	—	—	—	—
—	$(C_{32}H_{64})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{32}H_{66}$	Cetyl
—	$(C_{54}H_{108})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{54}H_{110}$	Ceryl
—	$(C_{60}H_{120})_2H_2H_2$	$=$	$2C_{60}H_{122}$	Myricyl.

So weit die Namen unserer Theorie reichen, sind diese Alkoholradicale als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe im freien Zustande bekannt. Die erste Formelncolonne gibt die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindungen an, die zweite Colonne die empirischen Formeln, bezogen auf zwei Volumen Dampf oder Gas. Wir werden diese letzteren Formeln, die rationelle Zusammensetzung der entspre-

chenden Verbindungen als bekannt vorausgesetzt, häufig bei solchen Umsetzungen benutzen, bei welchen das Alkoholradical selbst unangetastet bleibt, wodurch wir eine bedeutende Vereinfachung der Formeln erreichen, ebenso wie wir von nun an für diese Alkoholradicale die allgemein bekannten und verbreiteten Namen der Typentheorie einführen wollen. Die etwa unter diesen Radicalen vorkommenden Isomerien erklären sich in derselben Weise wie die Isomerien der Sumpfgasreihe, und wir werden sie bei der Untersuchung der Alkohole gleicher Zusammensetzung noch näher zu erörtern haben. Man wird unserer Theorie nicht den Vorwurf eines Mangels an Einfachheit machen können. Wir haben bis jetzt für alle erwähnten Verbindungen nur zwei Typen aufzustellen gehabt. Eine allgemeine Formel



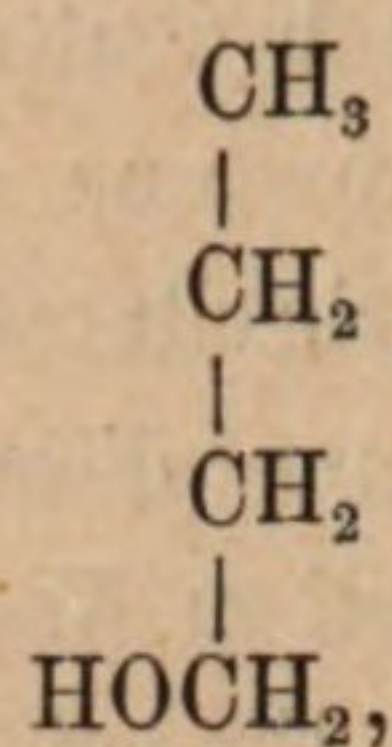
gibt uns die Zusammensetzung der Verbindungen erster Ordnung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff. Sie schliesst alle Verbindungen der Methylenreihe und ihre Substitutionsproducte in sich ein. Eine zweite allgemeine Formel



gibt uns den Typus für alle Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit anderen einwerthigen Körpern. Sie enthält in sich alle Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und der Alkoholradicale mit den Halogenen, die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und endlich die Alkoholradicale selbst. Alle Isomerien erklären sich durch die verschiedene Stellung der Halogene innerhalb oder ausserhalb der Radicale erster Ordnung, oder durch eine verschiedene Zusammensetzung dieser Radicale aus Verbindungen, die mit ihnen und unter sich polymer sind.

6) Die primären Alkohole. Man unterscheidet gegenwärtig in der Chemie primäre, secundäre und tertiäre Alkohole. Als primäre Alkohole bezeichnet man diejenigen, welche bei der Oxydation nur eine einzige Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte liefern. Wir werden uns vorläufig nur mit diesen Alkoholen beschäftigen, weil die Kenntniss ihrer Oxydationsproducte erforderlich ist, um die rationelle Zusammensetzung der secundären und tertiären Alkohole beurtheilen zu können. In der Strukturtheorie heisst es, dass in den primären Alkoholen die Hydroxylgruppe OH sich an ein Kohlenstoffatom anlagert, welches nur mit einem anderen Koh-

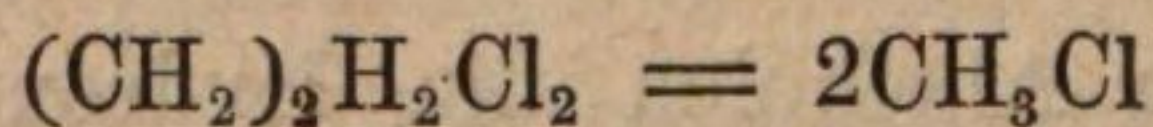
lenstoffatom in Verbindung steht. Demnach erhält z. B. der Butylalkohol die Formel



d. h. es wird in den Butylwasserstoff eine neue, im freien Zustande unbekannte und daher hypothetische Verbindung, das Hydroxyl OH eingeführt und ausserdem noch die weitere Voraussetzung gemacht, dass das Sauerstoffatom sich direct an ein Kohlenstoffatom anlagert und durch seine freibleibende Affinität noch ein Wasserstoffatom fesselt. Was jedoch noch viel unbegreiflicher erscheint, ist der Zusammenhang, welchen die Chemiker zwischen der Eigenschaft der primären Alkohole, nur eine Säure zu liefern, und dem Umstande zu finden glauben, dass das Hydroxyl sich an ein solches Kohlenstoffatom anhängt, welches selbst mit nur einem anderen Kohlenstoffatom in Verbindung steht. Die Eigenschaften der Alkohole und das Aneinanderkleben der Atome sind zwei so weit von einander abliegende Fragen, dass die Kluft zwischen beiden nicht zu überbrücken ist.

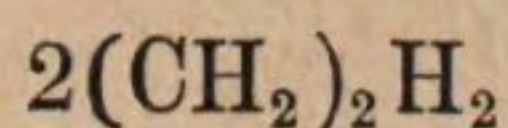
Um die rationelle Constitution der Alkohole zu ermitteln, scheint mir nur ein Weg möglich, nämlich: ihre Entstehungsweise aus bekannten Verbindungen auf's Genaueste zu verfolgen. Dazu liegen glücklicherweise alle Thatsachen bereit.

Der Methylalkohol wird durch trockene Destillation des Holzessigs gewonnen. Da uns aber der innere Vorgang bei dieser Entstehungsweise nicht bekannt ist, so können wir sie nicht dazu benutzen, um die rationelle Zusammensetzung des Methylalkohols zu ermitteln. Anders verhält es sich damit, wenn wir die genetische Darstellung des Methylalkohols verfolgen. Wird Methylchlorid längere Zeit mit Kalihydrat auf 100° C. erhitzt, so entsteht Methylalkohol. Die rationelle Zusammensetzung der aufeinanderwirkenden Substanzen ist uns in diesem Falle bekannt. Wir wissen, dass das Methylchlorid eigentlich Methylenchlorhydrür

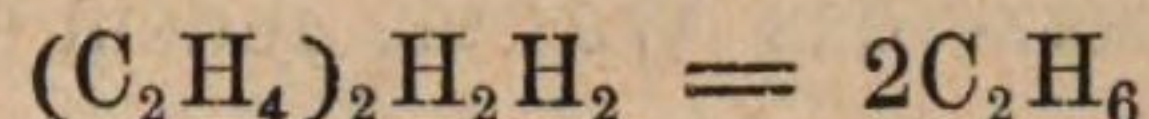


ist; wir wissen ferner, dass, wenn dieser Verbindung das Chlor ent-

zogen wird, die Reaction zwischen zwei Aequivalenten vor sich geht, und dann aus dem Rest

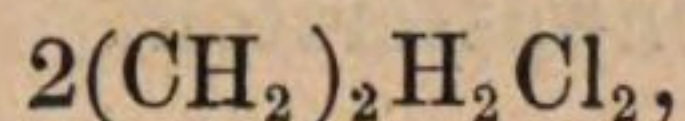


Methyl- oder Aethylenwasserstoff

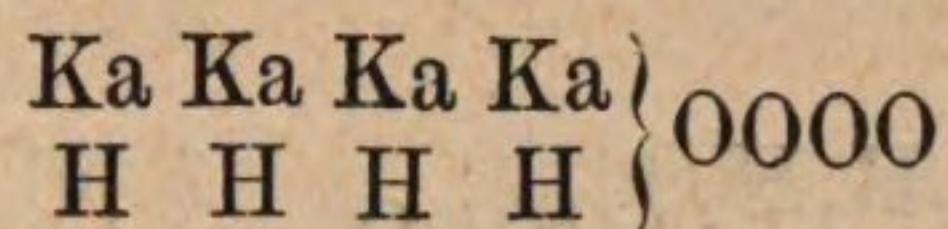


entsteht.

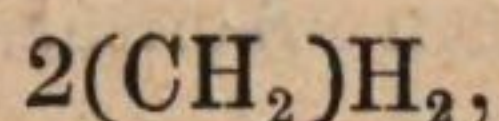
Nehmen mir also einerseits 2 Aequivalente Methylenchlorhydrür



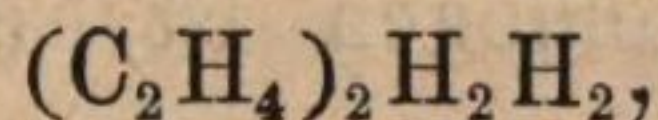
andererseits eine hinreichende Menge, d. h. 4 Aequivalente Kaliumhydroxyd



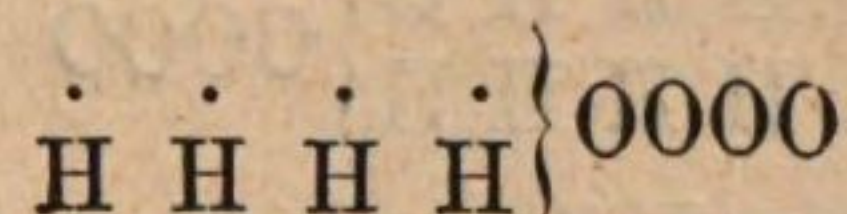
und lassen wir beide Verbindungen aufeinander wirken, so vereinigen sich das Kalium und Chlor mit einander und treten als Chlorkalium aus den Verbindungen aus. Aus dem Rest



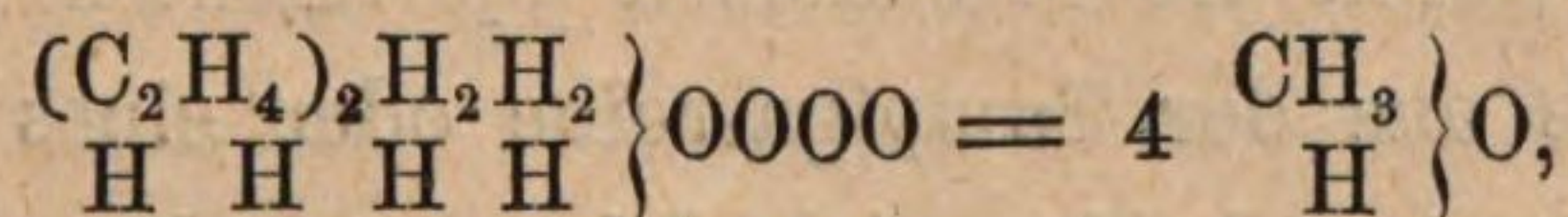
entsteht Methyl



welches gerade genügt, um die durch den Austritt des Kalium entstandene Lücke in dem aus diesem Grunde nicht existenzfähigen Hydroxyde



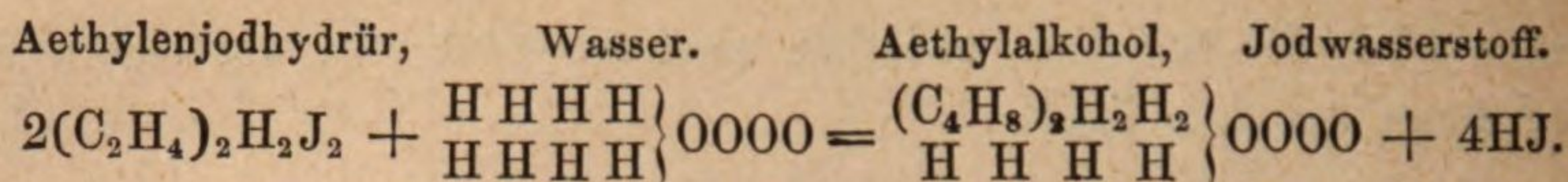
auszufüllen; es entsteht auf diese Weise die Verbindung



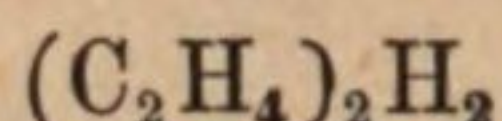
welche nichts Anderes als Methylalkohol ist.

Diese fast a priori aufgestellte Formel wird durch die Dampfdichtigkeit 16 des Methylalkohols bestätigt, da das Gewicht der Verbindung nach obiger Formel, der Zahl der in ihr nebeneinander stehenden Zeichen entsprechend, sich auf das Achtfache oder auf 128 berechnet.

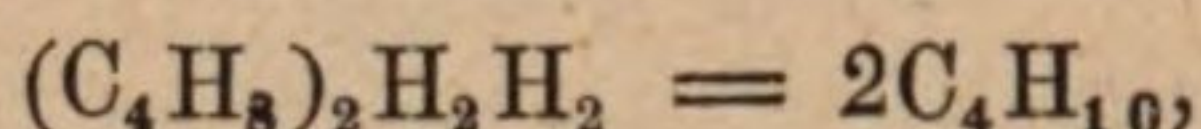
Der Aethylalkohol entsteht bei der Gährung des Zuckers. Diese Entstehungsart nützt uns jedoch in theoretischer Beziehung wenig, da wir den innern Vorgang dabei nicht kennen. Der Aethylalkohol kann aber auf dieselbe genetische Weise, wie der Methylalkohol dargestellt werden. Es genügt sogar, wenn man Aethylenjodhydrür (Aethyljodid) mit Wasser kocht.



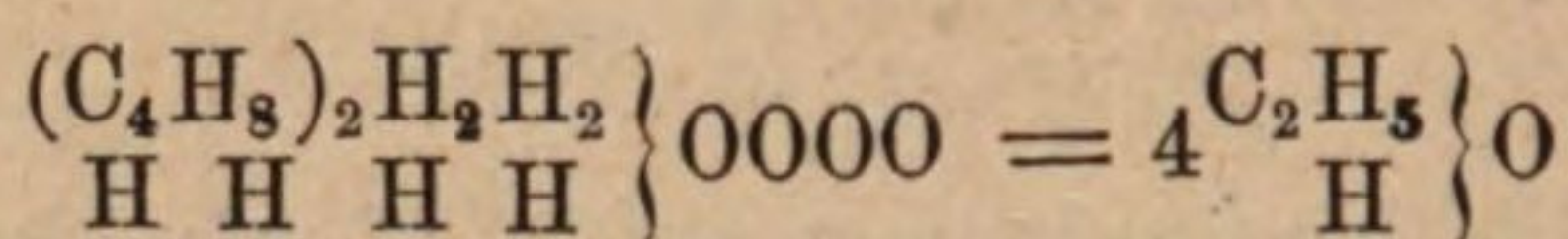
Durch die Einwirkung der Wärme tritt das Jod aus dem Aethylenjodhydrür aus und zersetzt das Wasser, indem es ihm die Hälfte seines Wasserstoffs entzieht; aus dem Rest



entsteht Aethyl oder Butylenwasserstoff



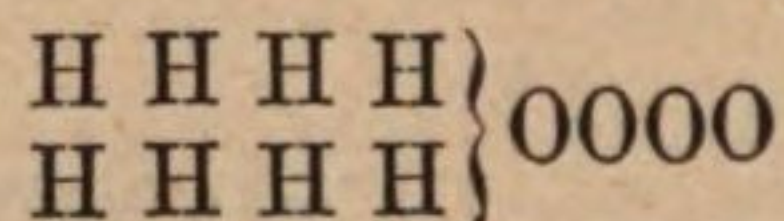
welcher die in dem Wasser entstandene Lücke ausfüllt und dabei Aethylalkohol



bildet.

Auch bei dem Aethylalkohol findet es sich, dass die beobachtete Dampfdichtigkeit 23 genau ein Achtel des nach obiger Formel berechneten Gewichtes 184 der Verbindung beträgt.

Wenn es uns somit gelungen ist, die rationellen Formeln des Methyl- und Aethylalkohols aufzustellen, so können wir nach der Analogie auf die Zusammensetzung der übrigen primären Alkohole schliessen. Sie lassen sich alle mit 4 Aequivalenten Wasser



vergleichen, in welchem die Hälfte der aus dem Wasserstoffe stammenden Bewegungen durch die mechanisch äquivalenten Bewegungen eines Kohlenwasserstoffs aus der Sumpfgasreihe oder eines Alkoholradicales ersetzt sind, und unterscheiden sich daher von einander nur durch das in ihnen enthaltene Radical erster Ordnung C_nH_{2n} .

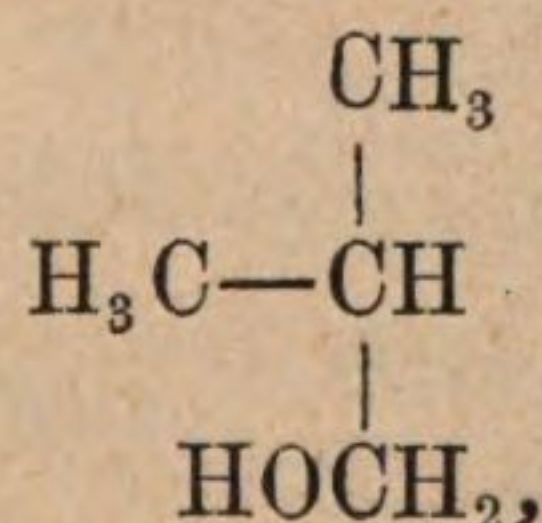
Es sind folgende primäre Alkohole bekannt:

			Siedpunkt
Methylalkohol	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{H}_2\text{H}_2 \\ \text{H H H H} \end{array} \} 0000 = \begin{array}{c} 4\text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$		66°
Aethylalkohol	$\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{H}_2\text{H}_2 \\ \text{H H H H} \end{array} \} 0000 = \begin{array}{c} 4\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$		78,5
Propylalkohol	$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_{12})_2\text{H}_2\text{H}_2 \\ \text{H H H H} \end{array} \} 0000 = \begin{array}{c} 4\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$		97
Butylalkohol	$\begin{array}{c} (\text{C}_8\text{H}_{16})_2\text{H}_2\text{H}_2 \\ \text{H H H H} \end{array} \} 0000 = \begin{array}{c} 4\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$		116
Amylalkohol	$\begin{array}{c} (\text{C}_{10}\text{H}_{20})_2\text{H}_2\text{H}_2 \\ \text{H H H H} \end{array} \} 0000 = \begin{array}{c} 4\text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{H} \end{array} \} \text{O}$		137

		Siedpunkt
Hexylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{12}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{24})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_6\text{H}_{13}}\}0$	156,6
Heptylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{14}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{28})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_7\text{H}_{15}}\}0$	170
Octylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{16}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{32})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_8\text{H}_{17}}\}0$	192
Nonylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{18}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{36})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_9\text{H}_{19}}\}0$	—
Dekatylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{20}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{40})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_{10}\text{H}_{21}}\}0$	212
—		Schmelzp.
Cetylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{32}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{64})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_{16}\text{H}_{33}}\}0$	50
Cerylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{54}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{108})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_{27}\text{H}_{55}}\}0$	79
Myricylalkohol	$(\underset{\text{H}}{\text{C}}_{60}\underset{\text{H}}{\text{H}}_{120})_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\underset{\text{H}}{\text{H}}_2\}0000 = \underset{\text{H}}{4\text{C}_{30}\text{H}_{61}}\}0$	85

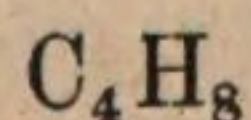
Neben den normalen Butyl-, Amyl- und Hexylalkoholen sind noch drei andere mit denselben isomere, primäre Alkohole bekannt: ein Isobutyl- oder Gährungsbutylalkohol, ein Gährungsamylalkohol und ein Caproylalkohol.

Dem Isobutylalkohol, welcher bei 109° siedet, gibt die Strukturtheorie die Formel

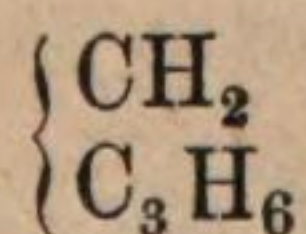


ohne jedoch mit einem Worte zu erläutern, wodurch die verschiedene Lage der Atome von Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungen sein kann.

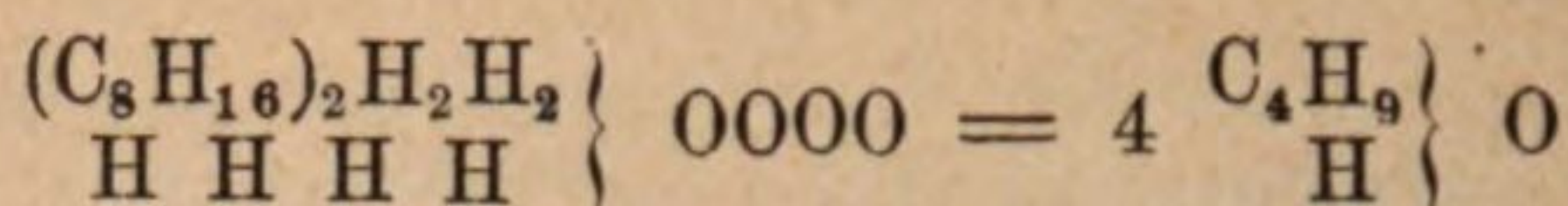
Für uns erklären sich die Isomerien der primären Alkohole unter einander in derselben Weise, wie die Isomerien der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} . Da nach unserer Theorie das Butylen



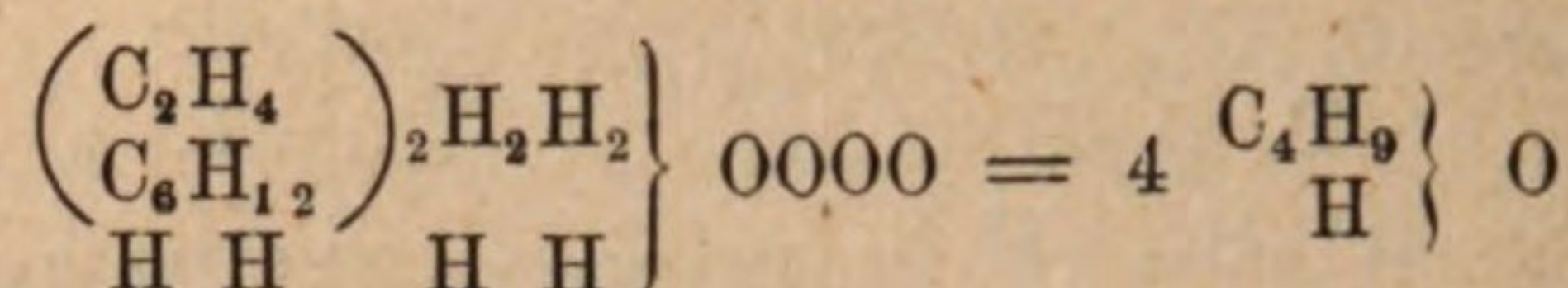
auch ein Methylen-Propylen



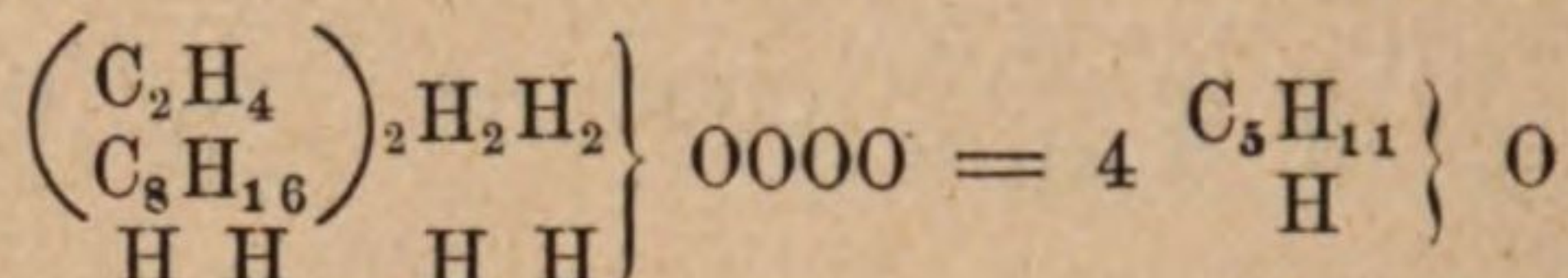
sein kann, so ist es wahrscheinlich, dass dieses zusammengesetzte Radical auch einen Alkohol bilden kann. Abweichend von dem normalen Butylalkohol



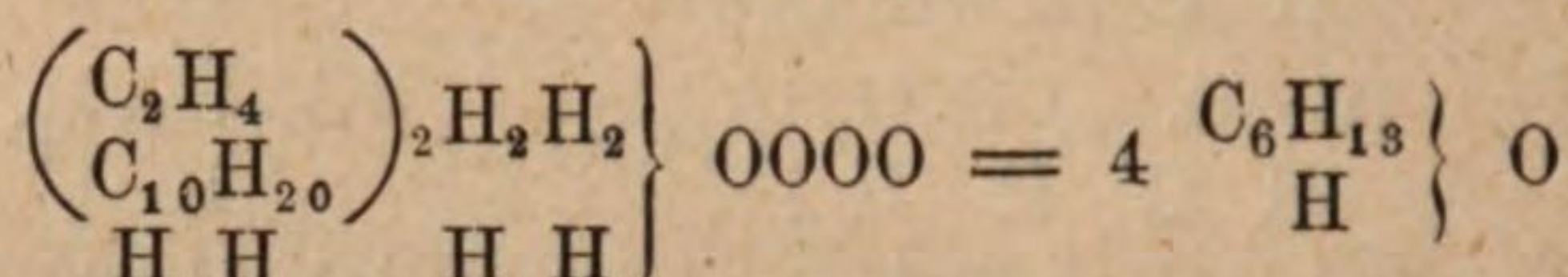
wäre dann die Constitution des Isobutylalkohols durch die Formel



auszudrücken. In derselben Weise könnte dem bei 128—132° C. siedenden Gährungsamylalkohol die Formel

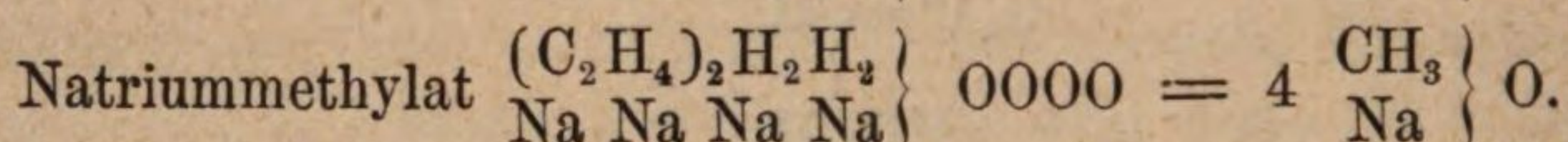
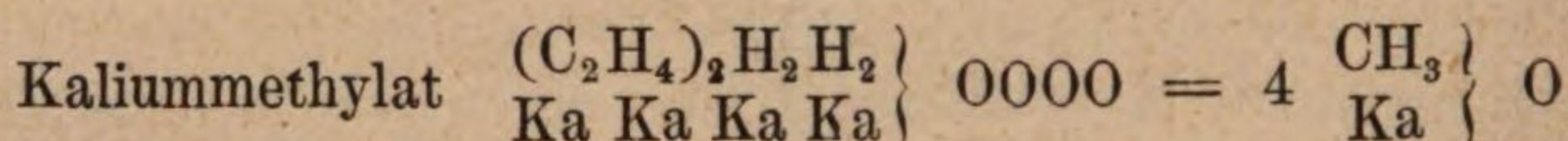


und dem bei 150° C. siedenden Caproylalkohol die Formel

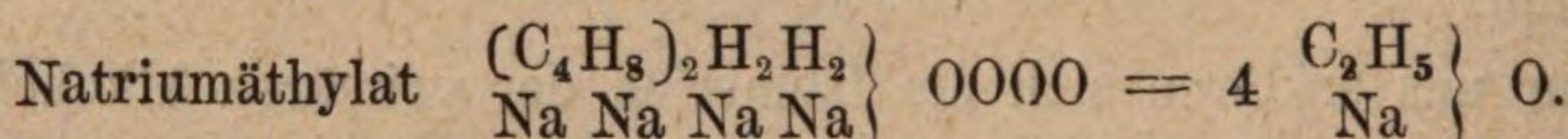
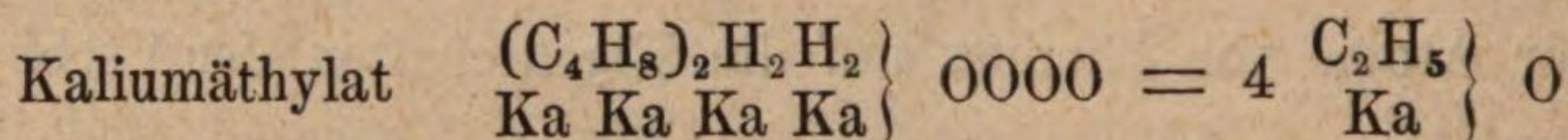


entsprechen. Auf diese Isomerien werden wir jedoch bei der Untersuchung der secundären und tertiären Alkohole noch ausführlicher zurückkommen.

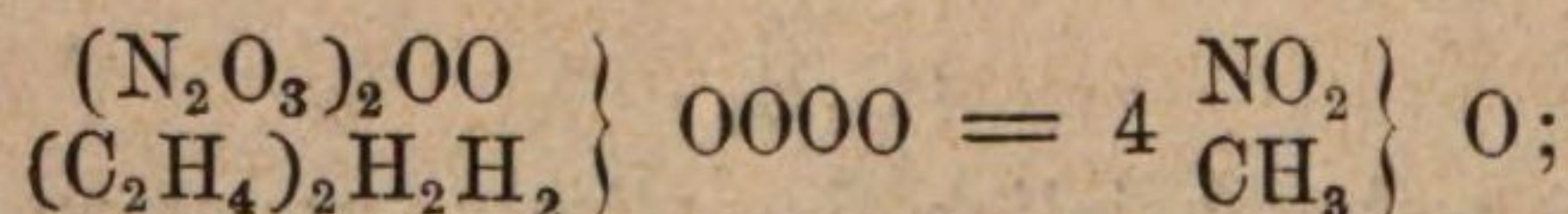
Der typische Wasserstoff der Alkohole kann durch Metalle ersetzt werden. Kalium und Natrium lösen sich im Methylalkohol auf; es entstehen unter Entwicklung von Wasserstoff krystallinische Verbindungen:



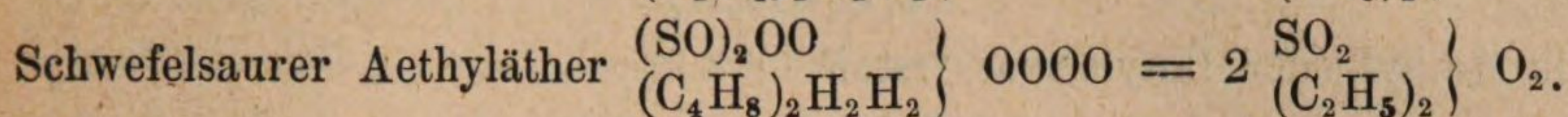
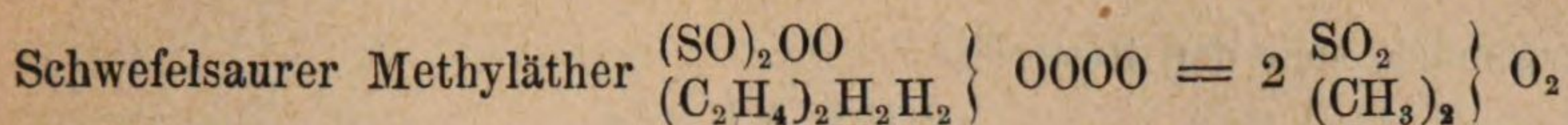
In derselben Weise erhält man:



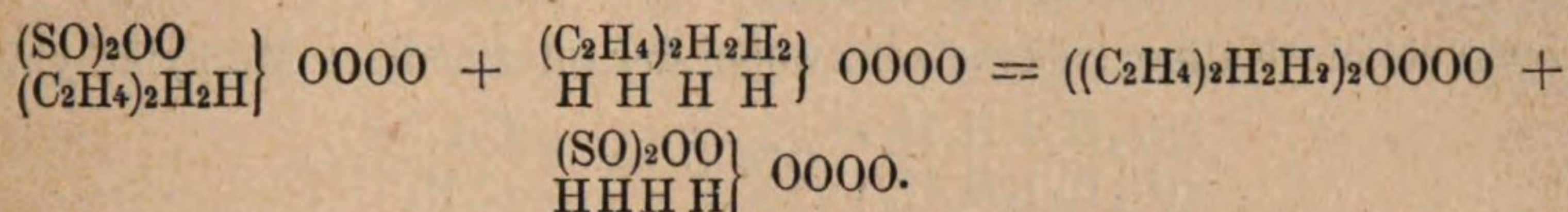
Oder der typische Wasserstoff eines Alkohols kann durch das Radical einer unorganischen Säure ersetzt sein. Durch Behandeln des Salpeters mit Schwefelsäure und Holzgeist erhält man den salpetersauren Methyläther



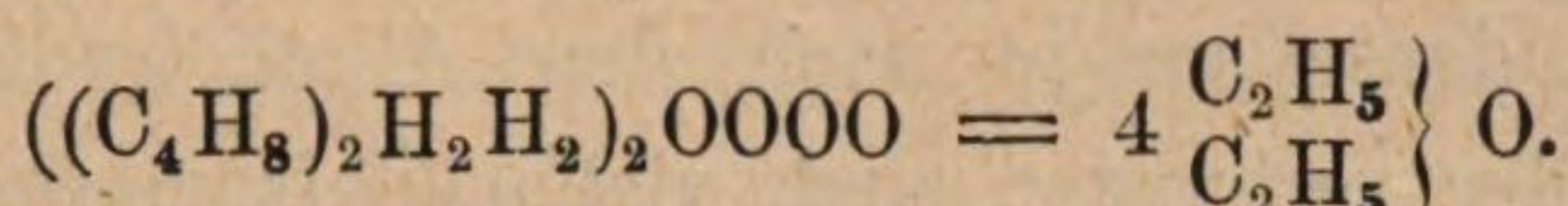
durch Behandeln des Methyl- oder Aethylalkohols mit concentrirter Schwefelsäure entstehen:



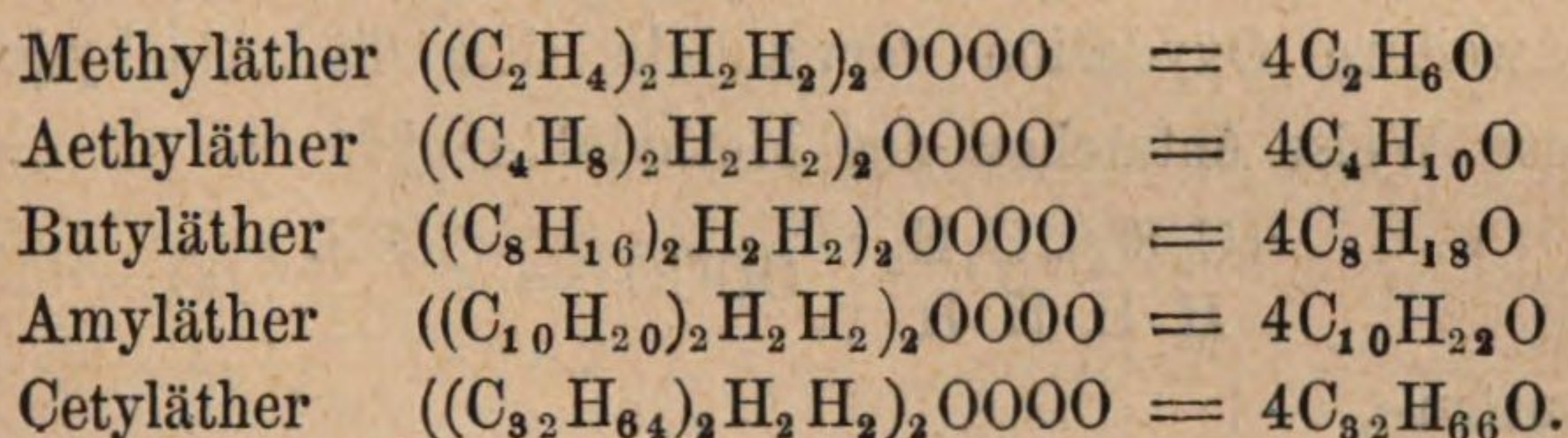
7) Aether. Durch Einwirkung von Methylalkohol auf schwefelsauren Methyläther entsteht, indem die Schwefelsäure dem Alkohol den typischen Wasserstoff entzieht, Methyläther,



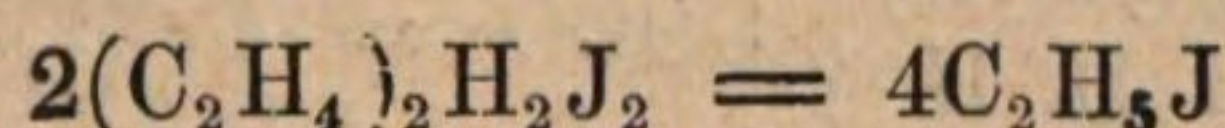
In derselben Weise erhält man aus Aethylalkohol und Schwefelsäure den Aethyläther,



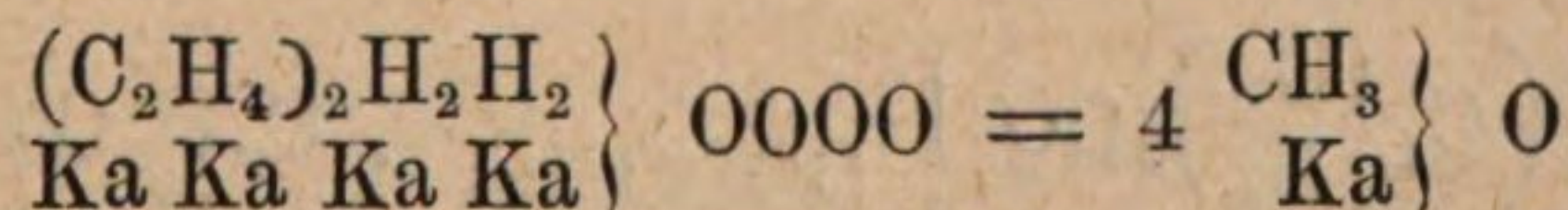
Die Aether lassen sich daher mit 4 Äquivalenten Wasser vergleichen, in welchen sämtlicher Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Von solchen Verbindungen kennt man mehrere, z. B.



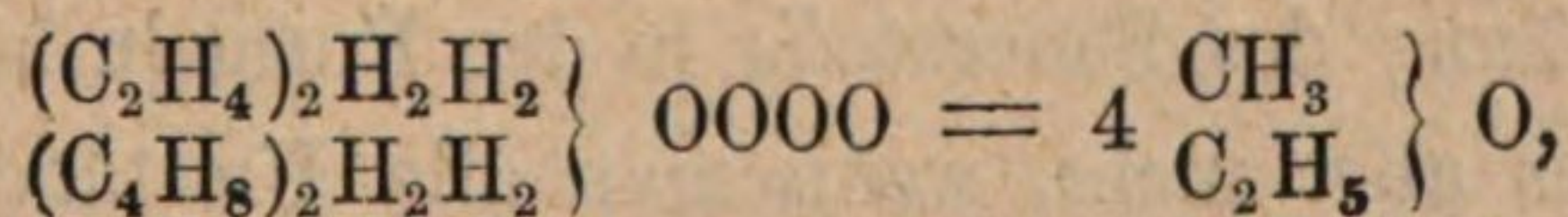
Man kennt auch solche Aether, welche sich mit Wasser vergleichen lassen, in dem der Wasserstoff zur Hälfte durch verschiedene Alkoholradicale vertreten ist. So erhält man z. B., wenn man Aethylenjodhydrür (Aethyljodid)



auf Kaliummethylat

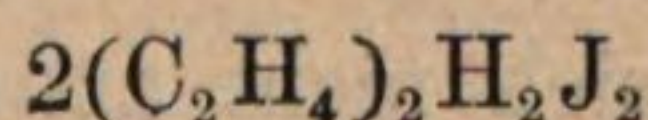


einwirken lässt, Methyläthyläther



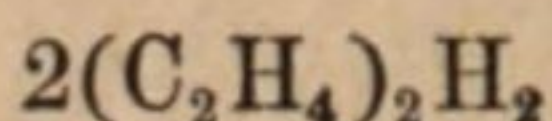
eine ätherische, bei 11° C. siedende Flüssigkeit. *)

Der innere Vorgang dabei ist genau derselbe, wie bei der Bildung der Alkohole. Durch Austritt des Jods aus dem Aethylenjodhydrür

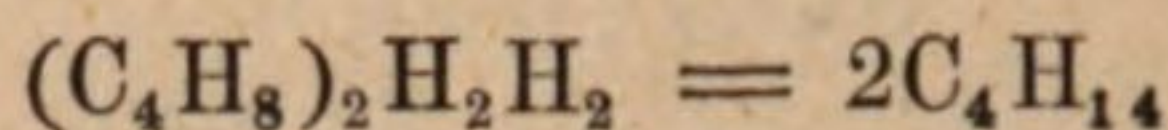


*) Gorup-Besanez, Lehrbuch der organischen Chemie S. 157.

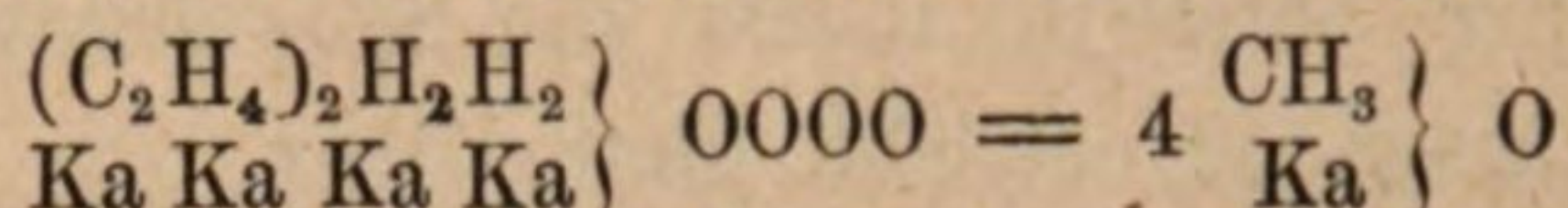
verwandelt sich der Rest



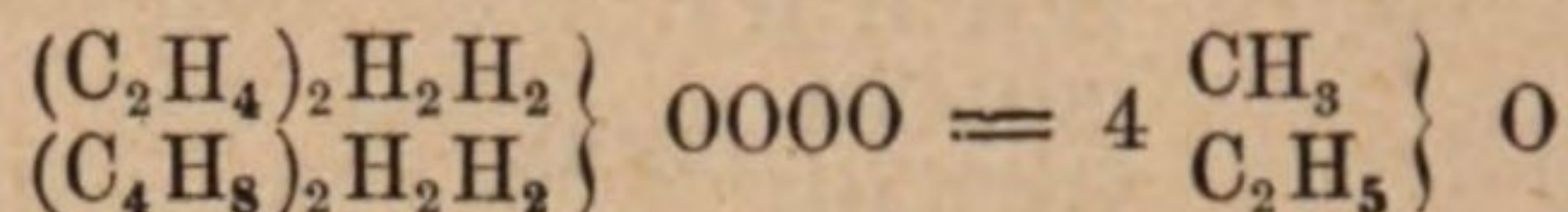
in Aethyl oder Butylenwasserstoff



und genügt gerade, um das aus dem Kaliummethylat



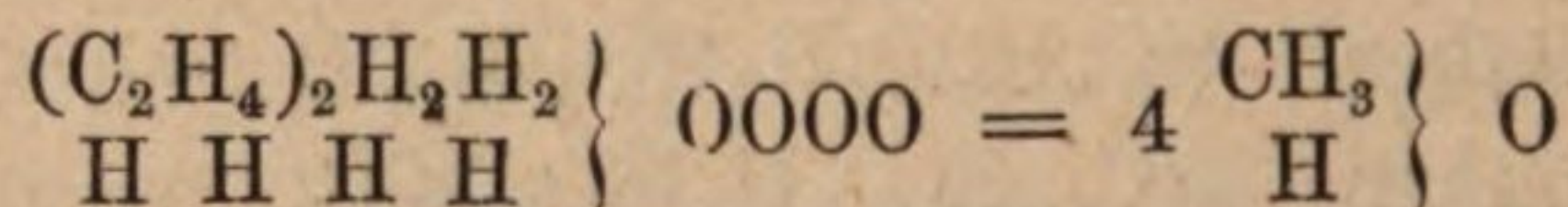
austretende Kalium zu ersetzen, wobei der intermediäre Methyläthyläther



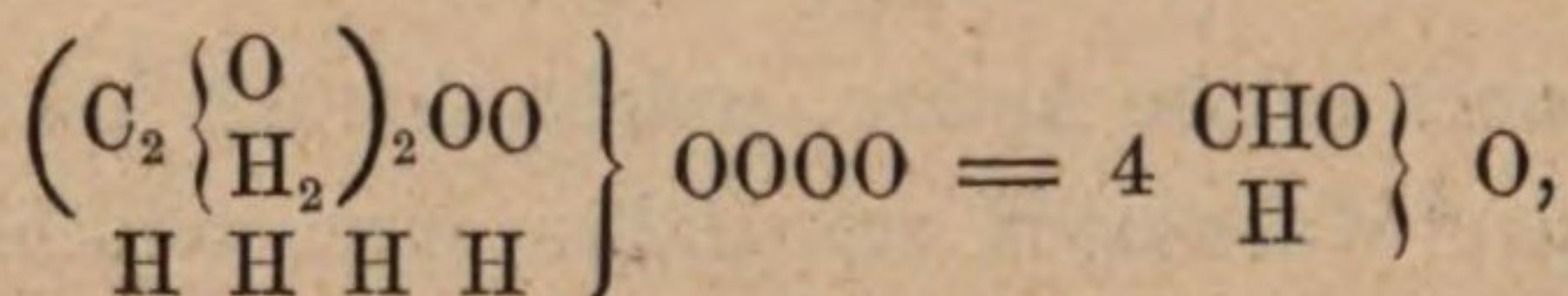
entsteht.

Es sind diese Verbindungen in grosser Anzahl dargestellt und es kommen bei denselben je nach den Alkoholradicalen, welche in ihnen mit einander verbunden sind, vielfache Isomerien vor. —

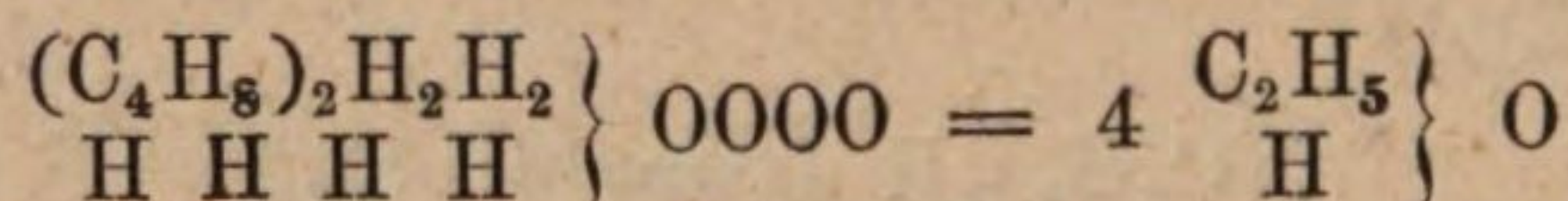
8) Die Fettsäuren. Die primären Alkohole verlieren bei gemässiger Oxydation zunächst acht Aequivalente Wasserstoff und gehen in Aldehyde über, deren Constitution wir später werden kennen lernen. Durch weitere Oxydation verwandeln sich die Aldehyde in Säuren. Auf diese Weise entstehen aus Methylalkohol



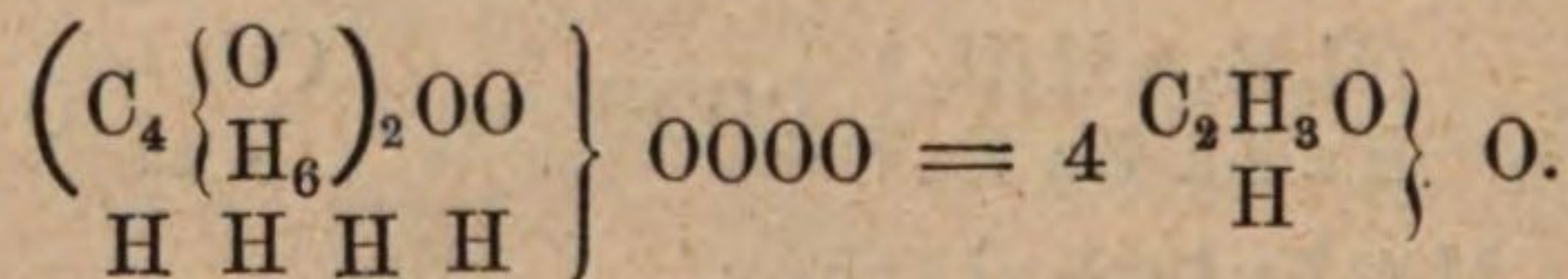
Ameisensäure,



aus Aethylalkohol

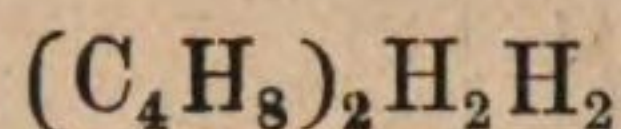


Essigsäure,

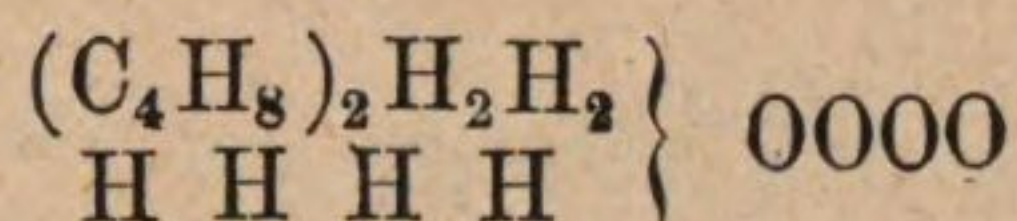


Die Vertheilung des Sauerstoffs in den Formeln könnte willkürlich erscheinen, ist es aber nicht, wenn man alle Umstände berücksichtigt. Der typische Wasserstoff wird nicht durch den zweiwerthigen Sauerstoff substituirt, weil er einwerthig ist, und in den Säuren, wie bei den Alkoholen, durch Metalle und durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Ausserdem lässt es sich nicht annehmen, dass die vier in den Alkohol eintretenden Aequivalente Sauerstoff den Wasserstoff allein in dem Radicale erster Ordnung C_nH_{2n} ersetzen, weil dieser im Methyl-

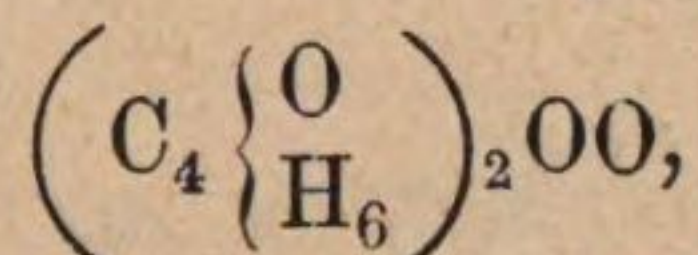
alkohole nicht in hinreichender Menge vorhanden ist, und weil, wie wir später sehen werden, — zur Bildung der Mono-, Di- und Trichlor-essigsäure sechs Aequivalente Wasserstoff in der Essigsäure in gleichartiger Weise enthalten sein müssen, wozu der extraradicale Wasserstoff des Aethyls



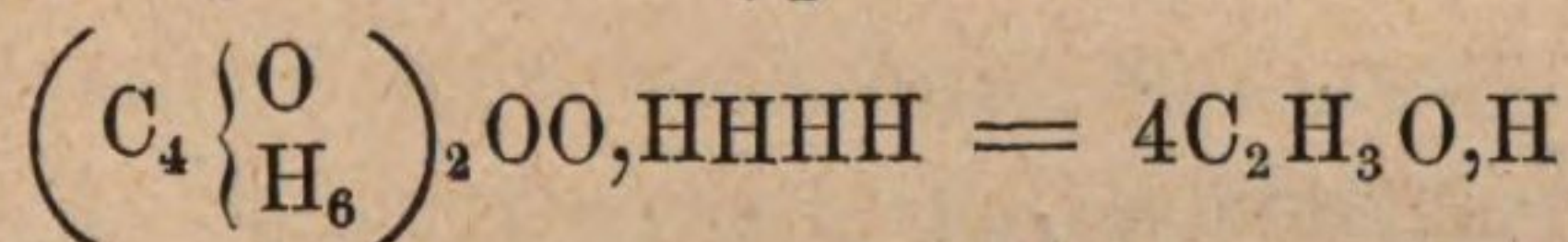
nicht genügt. Die Bildung der Säuren denken wir uns daher auf folgende Weise. Bei der Oxydation eines Alkohols, z. B. des Aethylalkohols



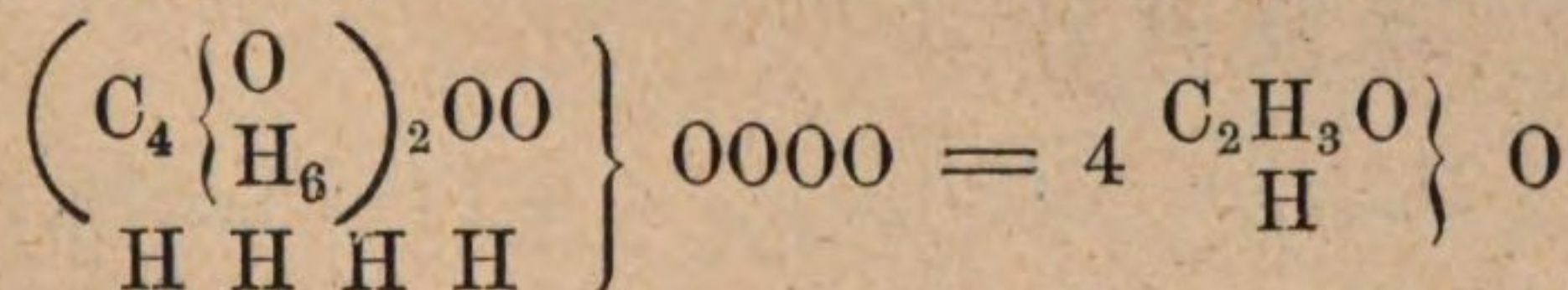
tritt nur so viel Wasserstoff aus, dass seine Stelle durch den bereits vorhandenen Sauerstoff ersetzt werden kann; es entsteht dadurch das Radical der Essigsäure oder das Acetyl



welches in Verbindung mit dem typischen Wasserstoff das Aldehyd



bildet, durch dessen Oxydation zuletzt die Essigsäure



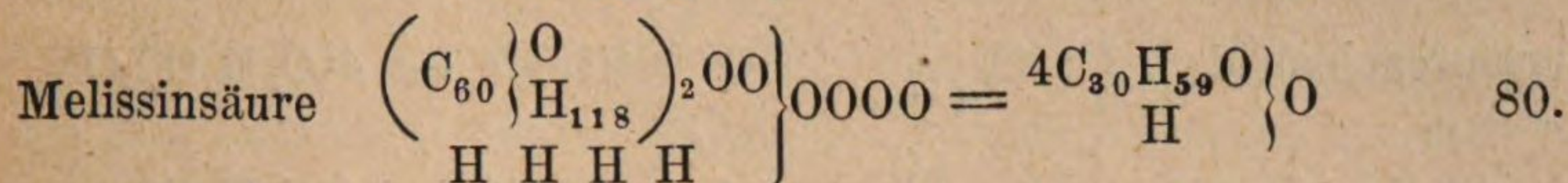
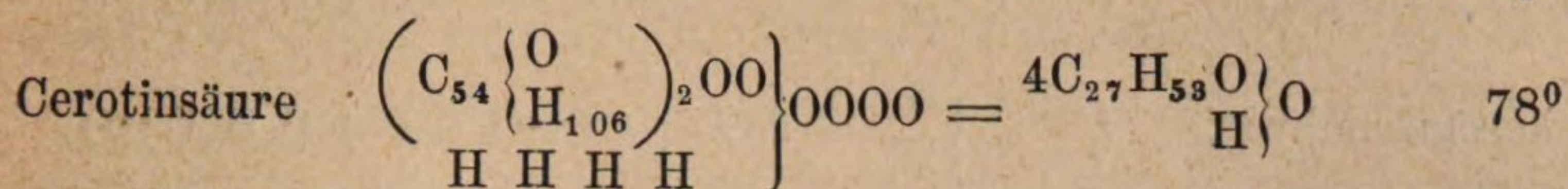
entsteht.

Die Fettsäuren lassen sich daher mit 4 Aequivalenten Wasser vergleichen, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt ist. Von den normalen fetten Säuren sind folgende bekannt:

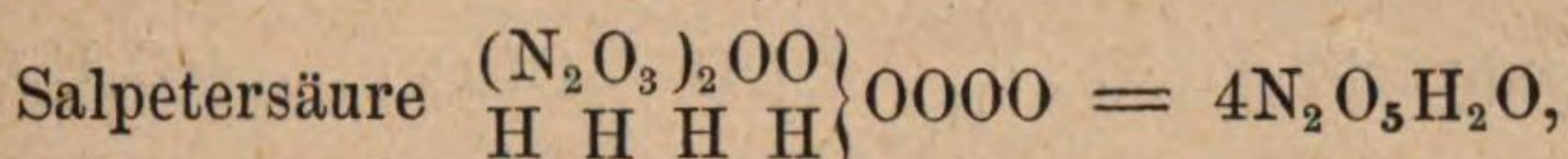
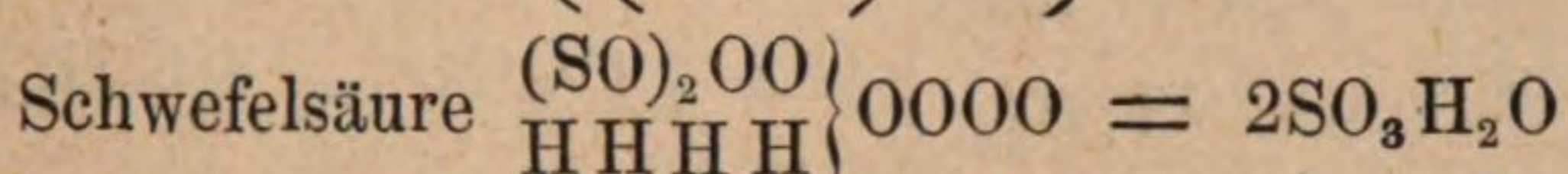
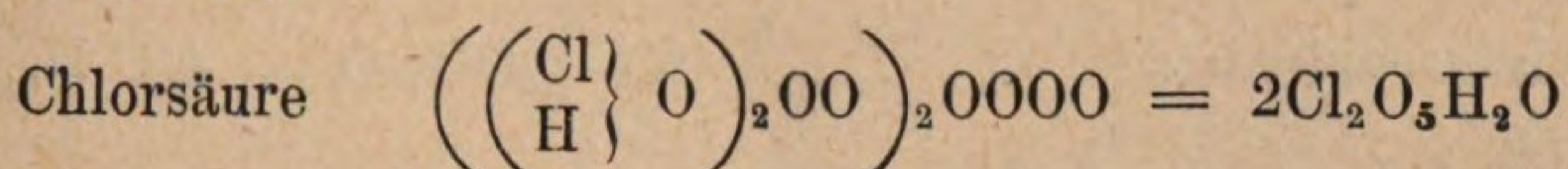
			Siedpunkt
Ameisensäure	$\left(C_2 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_2 \end{array} \right)_2 OO \left. \vphantom{\left(C_2 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_2 \end{array} \right)_2 OO} \right\} OOOO$	$= 4 \begin{array}{c} CHO \\ \{ \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} CHO \\ \{ \\ H \end{array}} \right\} O$	100°
Essigsäure	$\left(C_4 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_6 \end{array} \right)_2 OO \left. \vphantom{\left(C_4 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_6 \end{array} \right)_2 OO} \right\} OOOO$	$= 4 \begin{array}{c} C_2H_3O \\ \{ \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_2H_3O \\ \{ \\ H \end{array}} \right\} O$	118
Propionsäure	$\left(C_6 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_{10} \end{array} \right)_2 OO \left. \vphantom{\left(C_6 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_{10} \end{array} \right)_2 OO} \right\} OOOO$	$= 4 \begin{array}{c} C_3H_5O \\ \{ \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_3H_5O \\ \{ \\ H \end{array}} \right\} O$	140
Buttersäure	$\left(C_8 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_{14} \end{array} \right)_2 OO \left. \vphantom{\left(C_8 \begin{array}{c} O \\ \{ \\ H_{14} \end{array} \right)_2 OO} \right\} OOOO$	$= 4 \begin{array}{c} C_4H_7O \\ \{ \\ H \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_4H_7O \\ \{ \\ H \end{array}} \right\} O$	162

		Siedpunkt
Valeriansäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{18} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_5\text{H}_9\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	185°
Capronsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{22} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	205
Oenanthylsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{14} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{26} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	219
Caprylsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{16} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{30} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	236
Nonylsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{18} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{34} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	253,5
Caprinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{20} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{38} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	270
		Schmelzp.
Laurinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{24} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{46} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	43,6°
Myristinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{28} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{54} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	53,8
Palmitinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{32} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{62} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	62
Margarinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{36} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{70} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	—
Stearinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{38} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{74} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	69,2
Arachinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{40} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{78} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	75
Behensäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{44} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{86} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	76
Hyänasäure	$\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_{50} \left\{ \begin{array}{c} \text{H}_{98} \\ \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \end{array} \right\}^2 \text{OO} \end{array} \right\} \text{OOOO} = 4\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{O} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	77

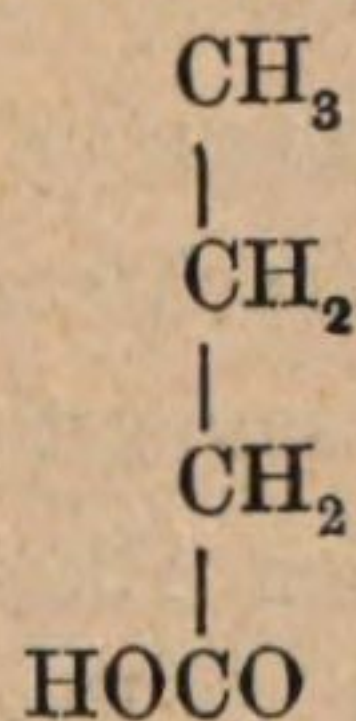
Schmelzpunkt.



Mehrere dieser Säuren finden sich in der Natur fertig gebildet. Vergleichen wir ihre Formeln mit den Formeln einiger unorganischen Säuren, z. B. mit



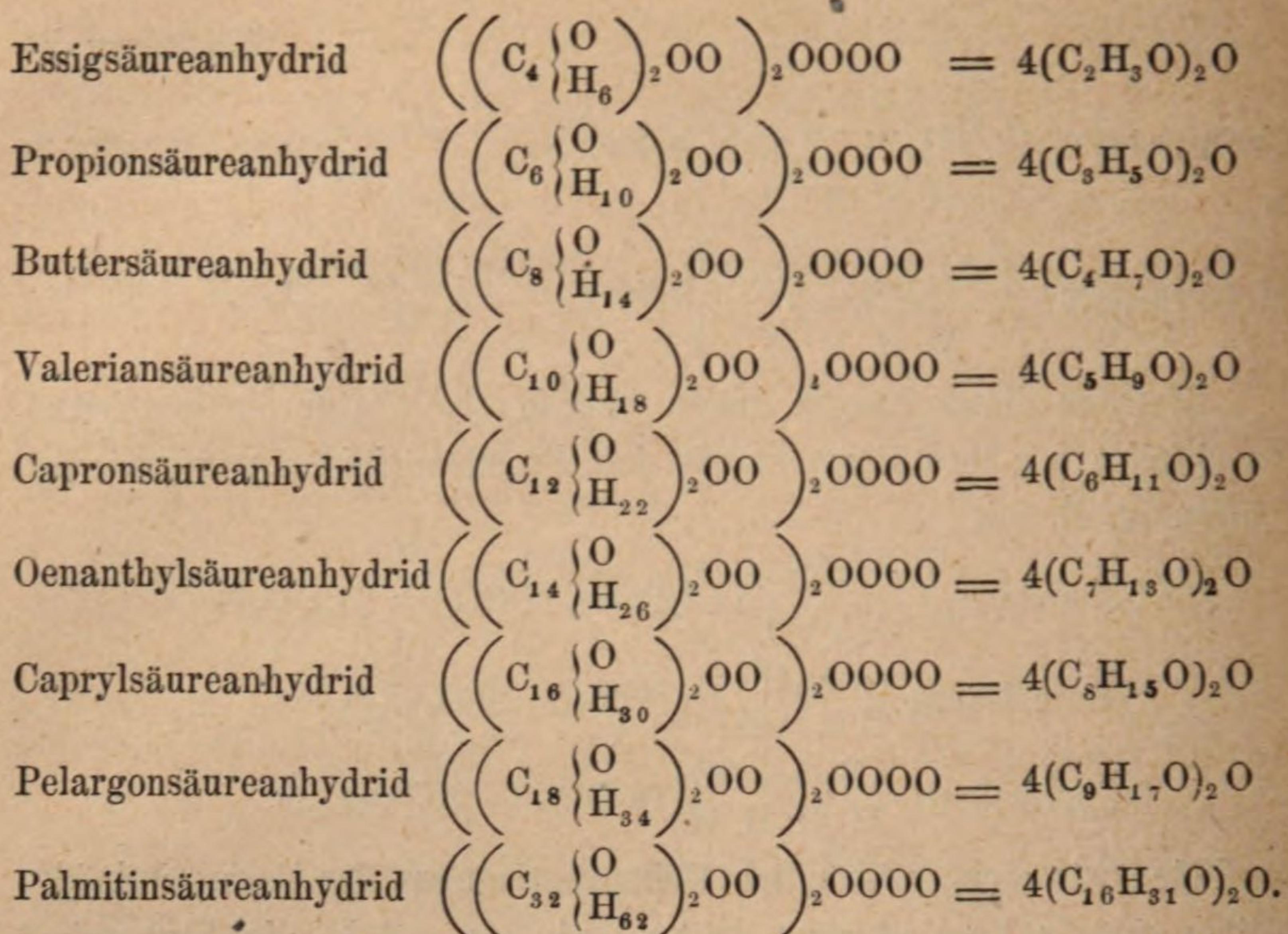
so finden wir eine vollständige Uebereinstimmung der Form; in beiden Fällen sind es Verbindungen dritter Ordnung, welche die Eigenschaft besitzen, bei Vertretung ihres typischen Wasserstoffs durch Metalle Salze zu bilden. In dieser Uebereinstimmung können wir eine neue Bestätigung unserer Theorie erblicken, weil sie nicht absichtlich gemacht ist, sondern sich gleichsam von selbst ergibt, während die Strukturtheorie zur Erklärung der Säurebildung kein anderes Mittel besitzt, als die Voraussetzung einer Carboxylgruppe $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{O}$, welche in den normalen Säuren, wie z. B. in der Buttersäure



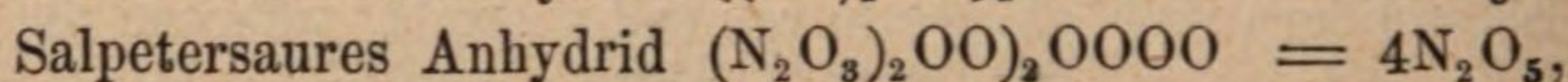
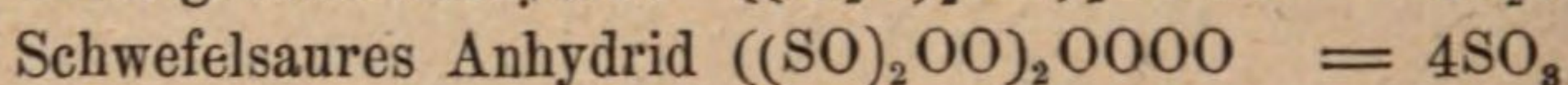
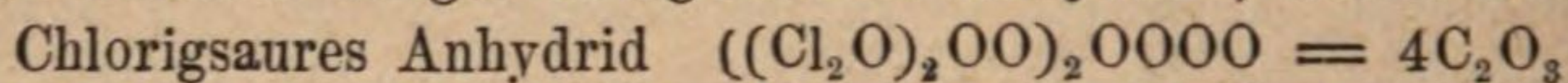
vermittelt ihres Kohlenstoffatoms an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden sein soll, welches seinerseits nur noch mit einem dritten Kohlenstoffatom in Verbindung steht.

Die Anhydride der Fettsäuren stehen zu den Säurehydraten in derselben Beziehung, wie die Aether zu den Alkoholen, d. h. sie lassen sich mit 4 Aequivalenten Wasser vergleichen, in welchem sämtlicher Wasserstoff durch ein Säureradical vertreten ist.

Von den Anhydriden der fetten Säuren kennt man

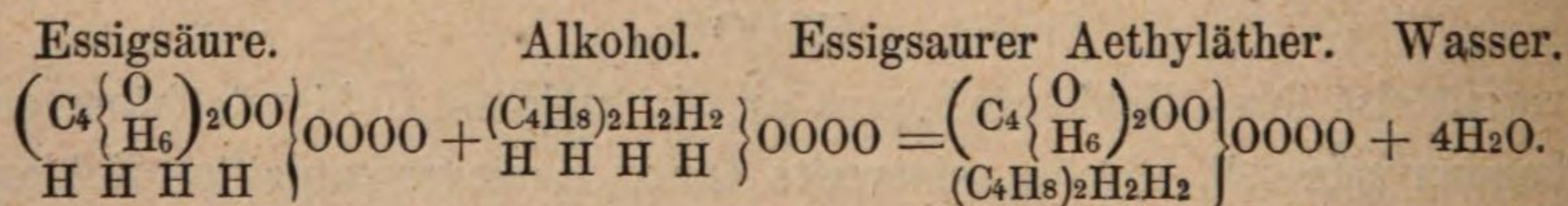


Auch bei diesen Formeln zeigt sich eine vollständige Uebereinstimmung mit den Formeln einiger unorganischen Anhydride, wie z. B.



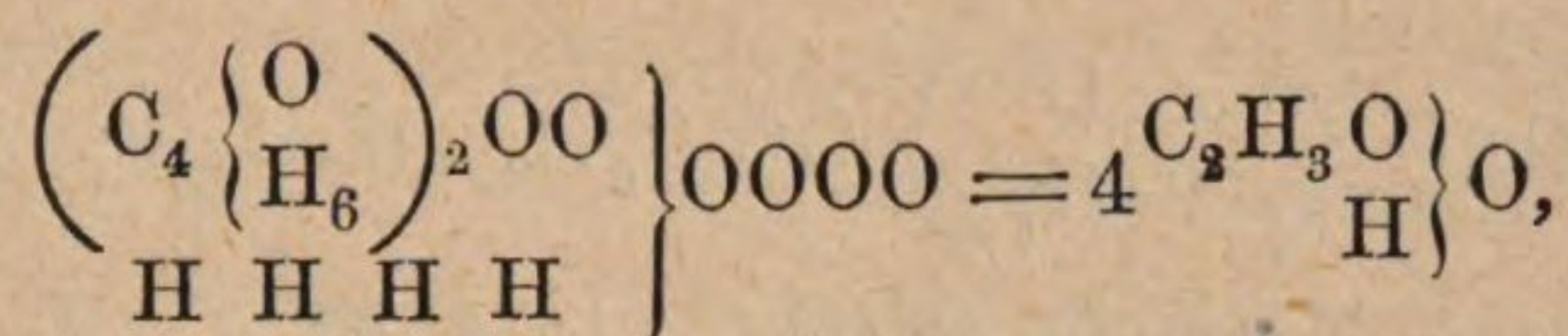
und es scheint mir, dass diese Uebereinstimmung den Beweis dafür liefert, dass in unseren Formeln ein für alle Körper gültiges Gesetz enthalten ist.

9) Die Aether der fetten Säuren, die Aldehyde und Acetone. Von den bisher betrachteten Verbindungen leiten sich in einfacher Weise die übrigen, sauerstoffhaltigen Fettkörper ab. Bei Einwirkung einer Säure auf einen Alkohol entsteht ein Säureäther, z. B.

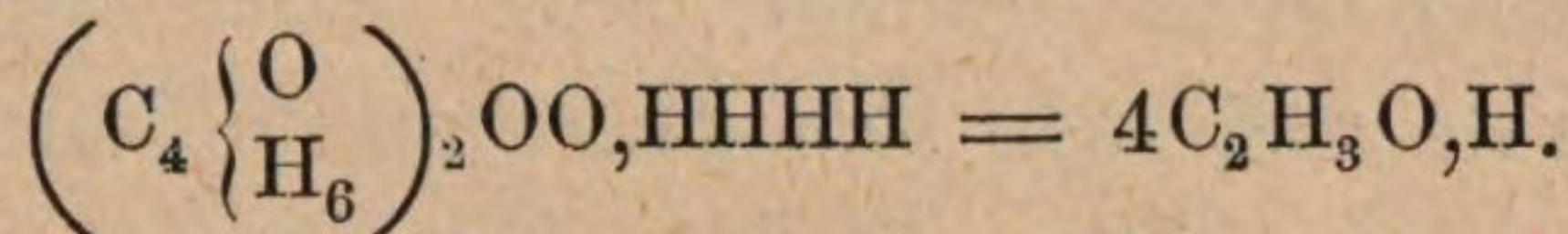


Die Radicale der Säure und des Alkohols verbinden sich mit einander, indem sie den typischen Wasserstoff dieser Verbindungen gegenseitig vertreten. Die Säureäther lassen sich daher mit vier Aequivalenten Wasser vergleichen, in welchem die eine Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical, die andere Hälfte durch ein Alkoholradical vertreten ist. Diese Verbindungen sind in grosser Anzahl dargestellt.

Wird die Oxydation der Alkohole unter Vermittelung von feinzertheiltem Platin oder von ähnlich wirkenden, porösen Substanzen ausgeführt, oder werden die Alkohole mit direct oxydirenden Substanzen behandelt, so geht der Bildung der fetten Säure die Bildung des entsprechenden Aldehyds voraus. Die rationellen Formeln der Aldehyde ergeben sich auf einfache Weise. — Da die Aldehyde bei der Oxydation durch einfache Aufnahme von Sauerstoff in die entsprechenden Säuren übergehen, so müssen sie in diesen fertig gebildet enthalten sein. In der That wenn wir in den Formeln der Säuren, z. B. der Essigsäure

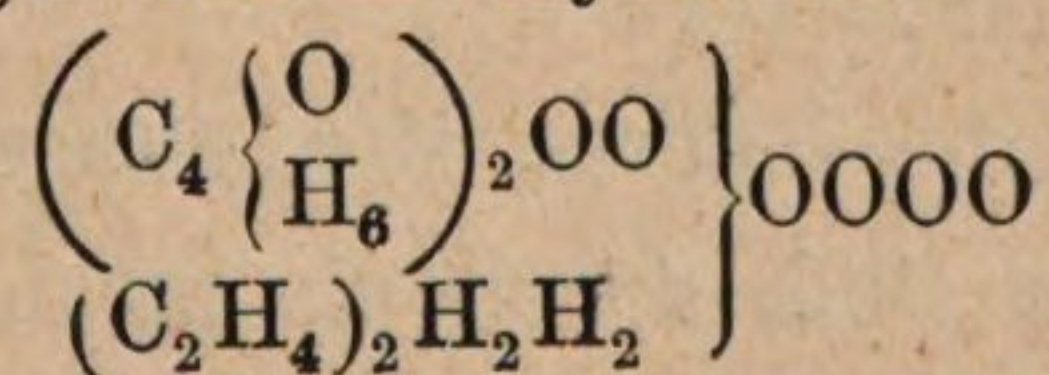


den extraradicalen Sauerstoff weglassen, so bleibt die Formel des Acetaldehyds nach

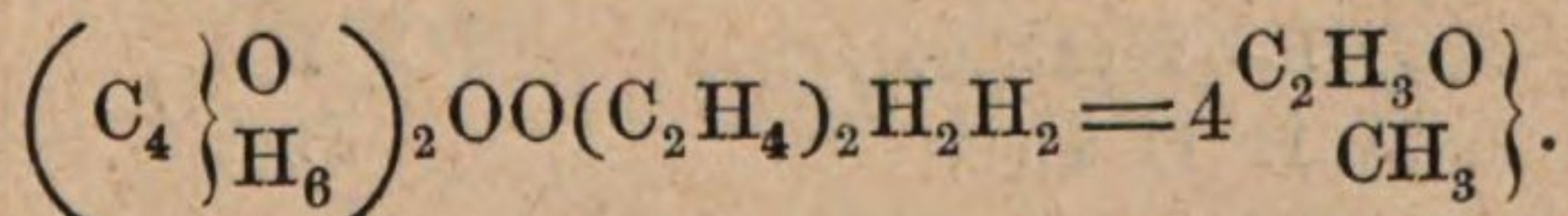


Die Aldehyde sind daher Verbindungen der Säureradicalen mit Wasserstoff. Nur wenige Aldehyde sind jedoch durch directe Oxydation der entsprechenden Alkohole dargestellt worden, nämlich Acetaldehyd, Valeraldehyd und Palmitylaldehyd. Die meisten anderen entstehen bei gewissen Reactionen, z. B. bei Oxydation eiweissartiger Körper.

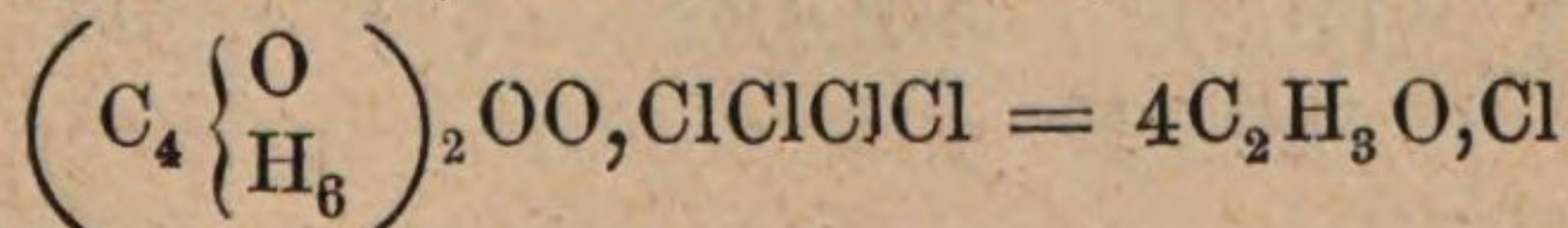
Wie die Aldehyde in den Säuren, so sind auch die Acetone in den Aethern der fetten Säuren fertig gebildet enthalten. Wenn wir in der Formel des essigsauren Methyläthers



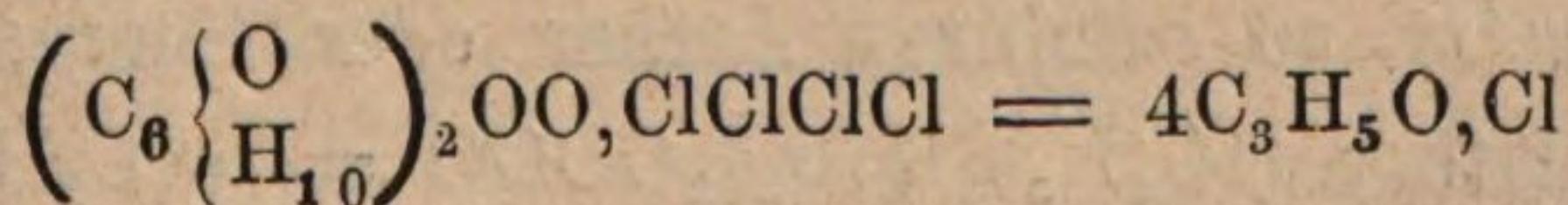
den extraradicalen Sauerstoff weglassen, so erhalten wir die Formel des gewöhnlichen Acetons



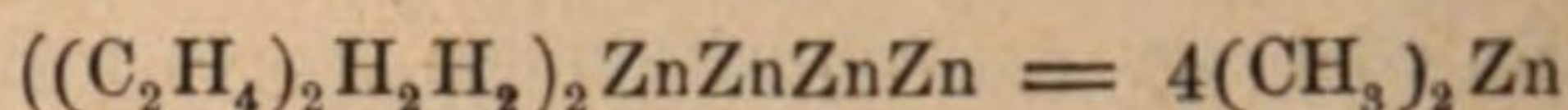
Diese Zusammensetzung wird auch durch ihre synthetische Darstellung bestätigt. *Freund* erhielt, indem er Acetylchlorid



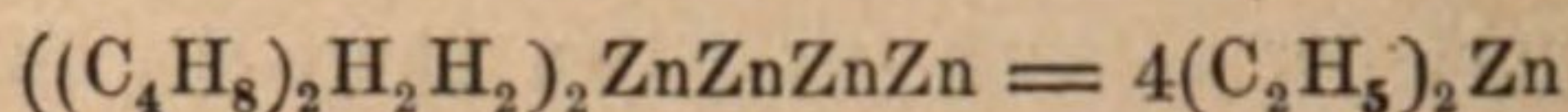
und Propionchlorid,



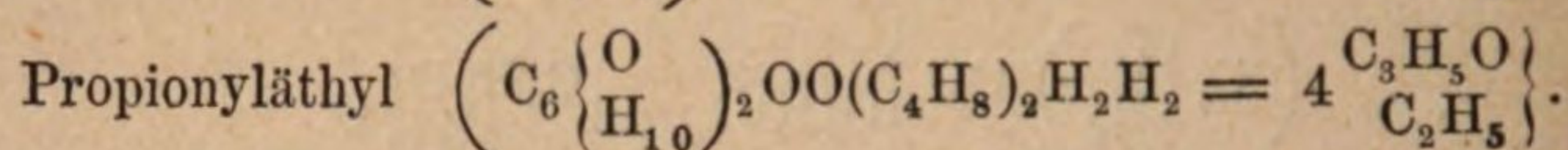
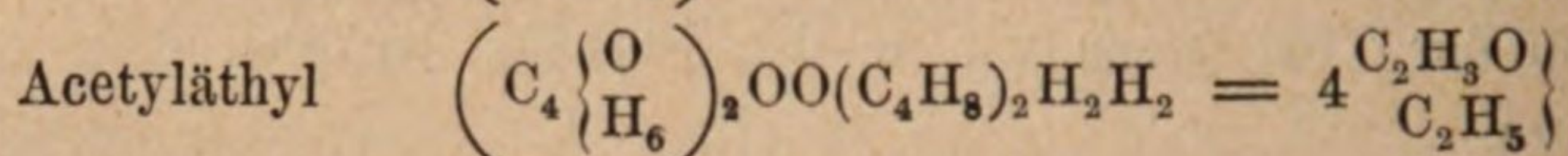
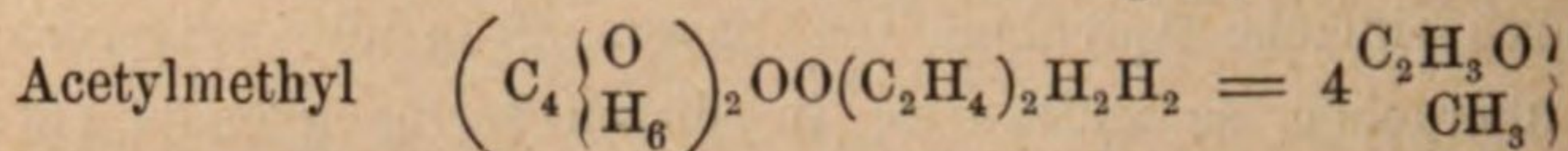
auf Zinkmethyl



und Zinkäthyl

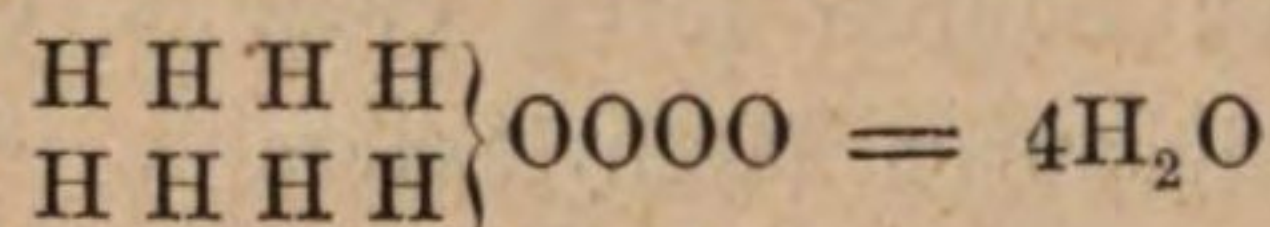


einwirken liess, dadurch, dass das Zink mit dem Chlor und das Radical der Säure mit dem Alkoholradical sich vereinigten,

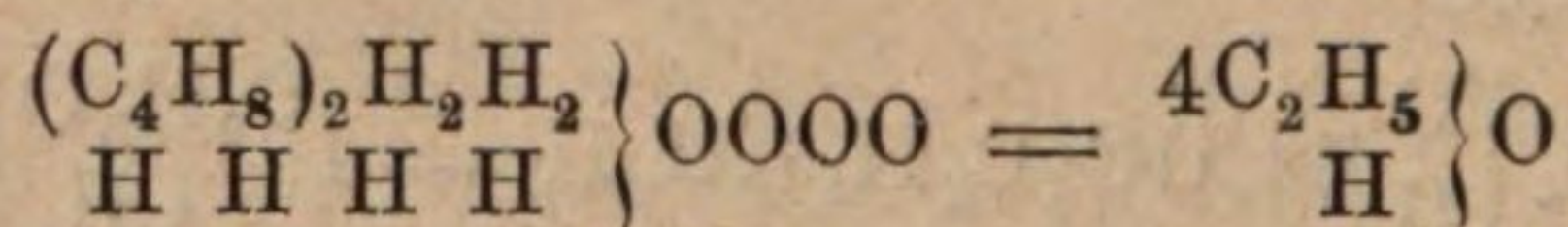


Wie man aus diesen Formeln ersieht, sind die Acetone Verbindungen der Säureradicalen mit den Alkoholradicalen. Die meisten Acetone sind durch Destillation der Salze dargestellt worden.

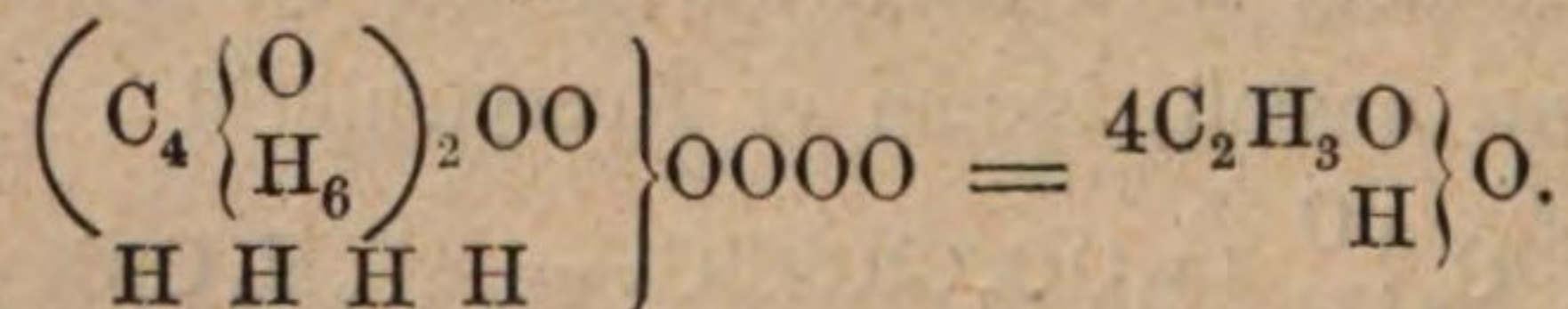
Unsere Formeln schliessen sich genau an die Formeln der Typentheorie an und gestatten daher wie diese die Umsetzungen der Verbindungen zu erkennen, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie nicht irgend welche hypothetische Alkoholradicale voraussetzen, sondern an ihre Stelle wirklich existirende Verbindungen setzen und daher auch die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen vollständig darstellen. Die Alkohole, Aether, Säuren, Anhydride und Säureäther lassen sich alle auf einen und denselben vierfachen Wassertypus



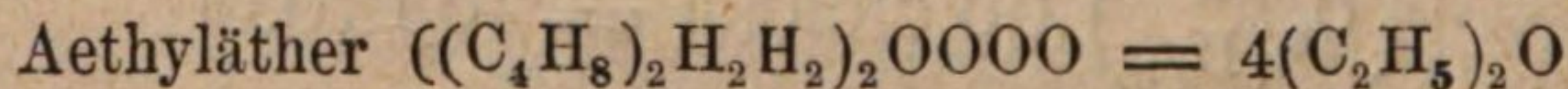
zurückführen. Werden die inneren Bewegungen des Wasserstoffs, wie sie im Wasser enthalten sind, durch die mechanisch äquivalenten Bewegungen eines Alkohol- oder Säureradicals ersetzt, so entsteht ein Alkohol, z. B. Aethylalkohol

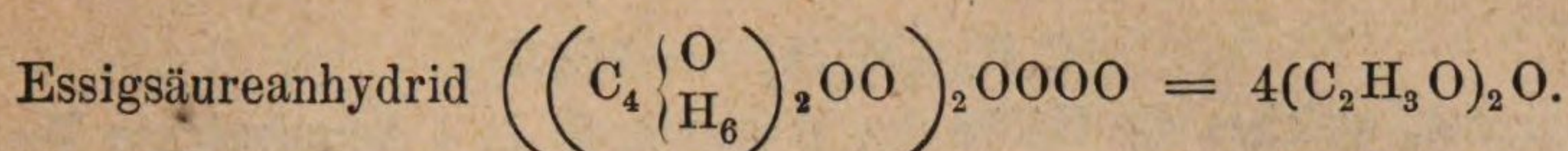


oder eine Säure, z. B. Essigsäure

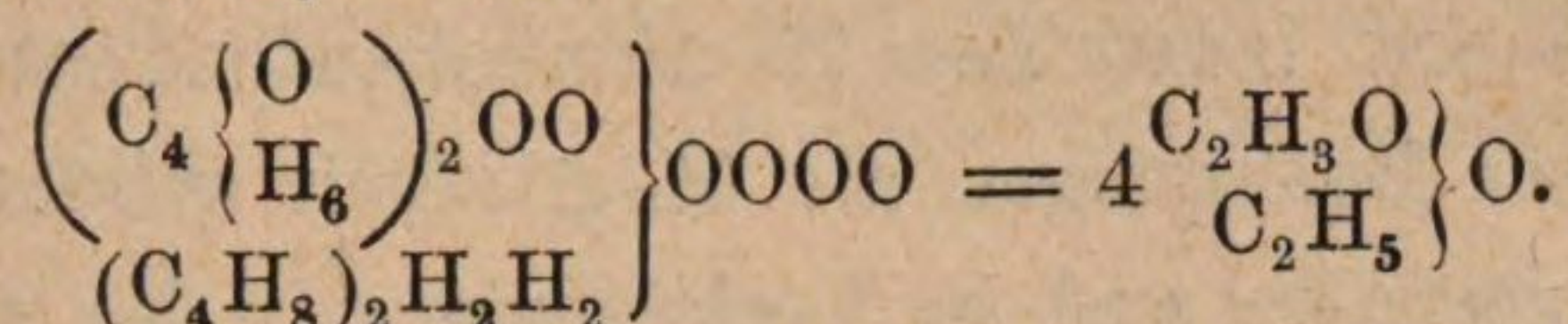


Wird dagegen sämmtlicher Wasserstoff durch ein Alkohol oder Säureradical ersetzt, so resultiren Aether oder Säureanhydride, z. B.



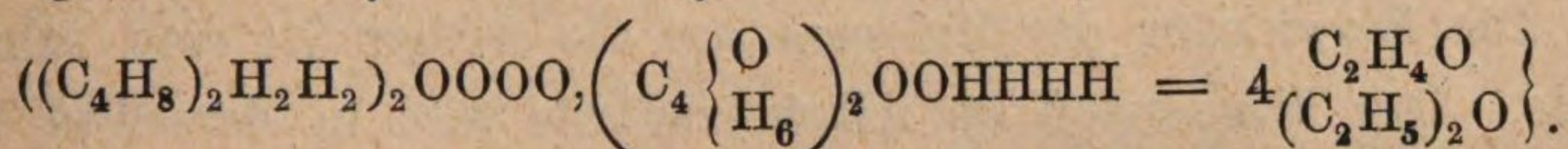


Werden dagegen die Bewegungen des Wasserstoffs zur Hälfte durch die inneren Bewegungen eines Alkoholradicals, zur Hälfte durch die Bewegungen eines Säureradicals ersetzt, so entsteht ein Säureäther, z. B. essigsaures Aethyläther



Die Aldehyde und Acetone sind in diesen Verbindungen fertig gebildet enthalten und ihre Zusammensetzung ergibt sich daher auf einfache Weise, wenn man in den rationellen Formeln der Säuren und Säureäther den extraradicalen Sauerstoff weglässt. —

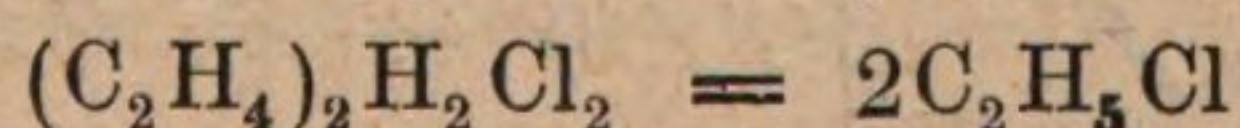
Erwähnen wir hier noch des Acetals, der durch seine Entstehung und durch seine Zersetzungen sich unzweifelhaft als eine Verbindung von Aldehyd und Aethyläther erweist,



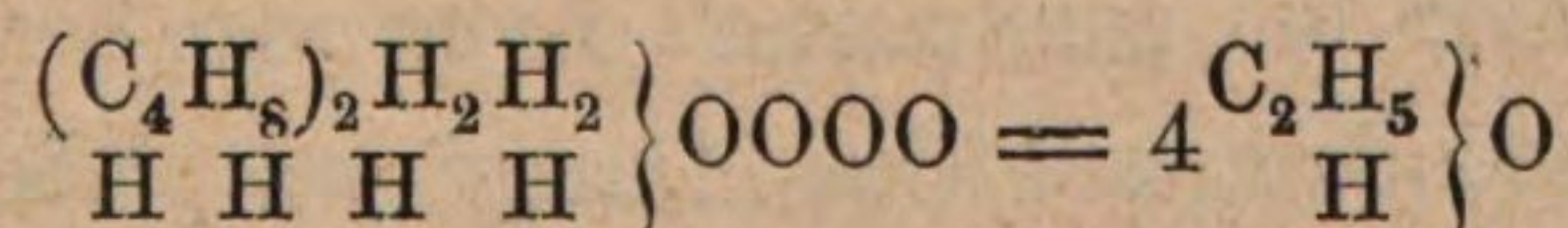
10) Substitutionsproducte. Durch Einwirkung der Halogene auf die bisher untersuchten, sauerstoffhaltigen Verbindungen entstehen theils Substitutions- theils Zersetzungsproducte.

Chlor wird von Alkohol in reichlicher Menge absorbirt. Es wirkt zunächst oxydirend und erzeugt Aldehyd und bei wasserhaltigem Wein- geist Essigsäure; die dabei entstehende Salzsäure erzeugt dann Aethylenchlorhydrür (Aethylchlorid) und vermittelt die Bildung von Essig- äther und Acetal; auf alle diese Producte wirkt das Chlor dann sub- stituirend ein; man erhält gechlorte Essigäther, gechlorte Acetale, Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids und als hauptsächliches Endproduct Chloral oder Trichloraldehyd.

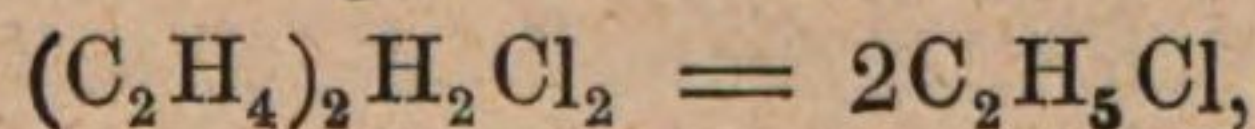
Die Entstehung des Aethylenchlorhydrürs (Aethylchlorids)



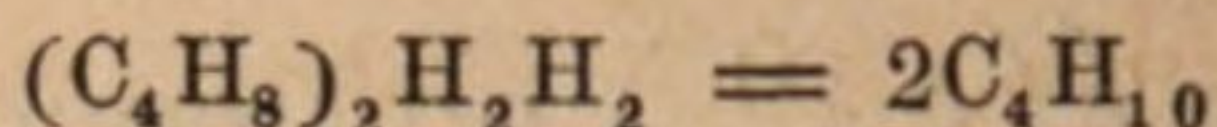
aus Aethylalkohol



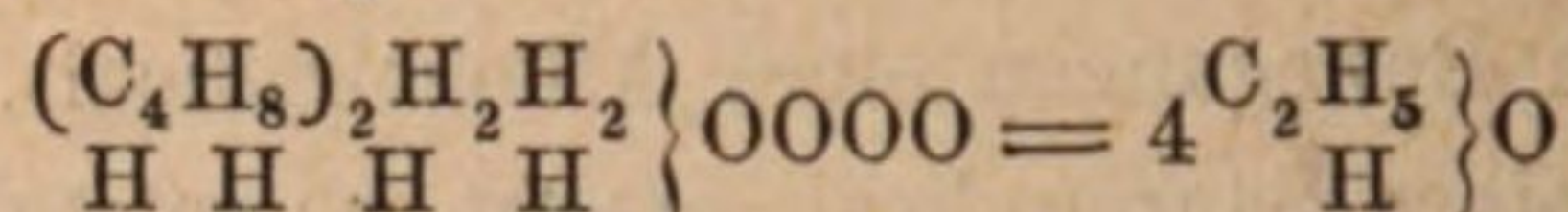
ist eine einfache Rückbildung. Ebenso wie aus dem Aethylchloride



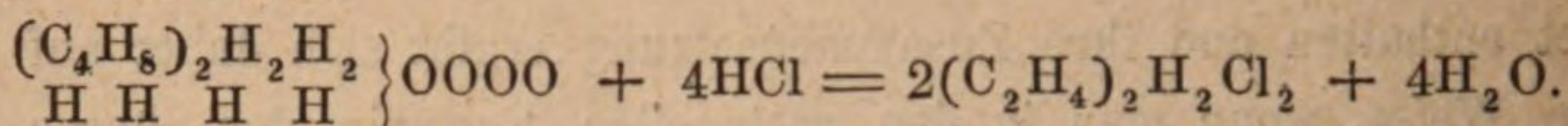
wenn man ihm das Chlor entzieht, in Folge der Nothwendigkeit, das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen, das Aethylen sich zu Butylen condensirt und dieses sich mit Wasserstoff zu Aethyl



verbindet, welches die Hälfte des Wasserstoffs in 4 Aequivalente Wasser substituirt und den Aethylalkohol

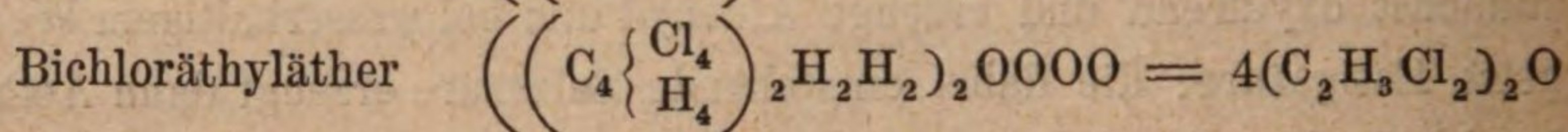
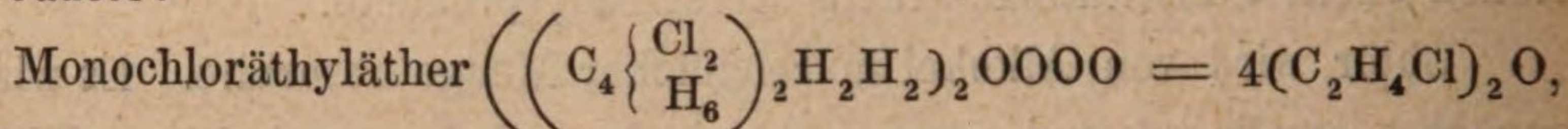


bildet, so tritt bei der Einwirkung der Salzsäure auf Alkohol der umgekehrte Process ein, indem dem im Alkohol enthaltenen Butylen durch die hinzutretenden Bewegungen die Möglichkeit geboten wird, wieder in Aethylen zu zerfallen und in Verbindung mit der Salzsäure Aethylchlorid zu bilden.

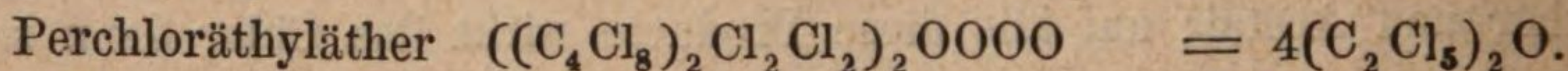


Die Einwirkung der Halogene auf die übrigen Alkohole ist noch wenig untersucht; man erhält meistens die Chlor-, Brom- und Jodhydrüre der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , d. h. die sogenannten Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale.

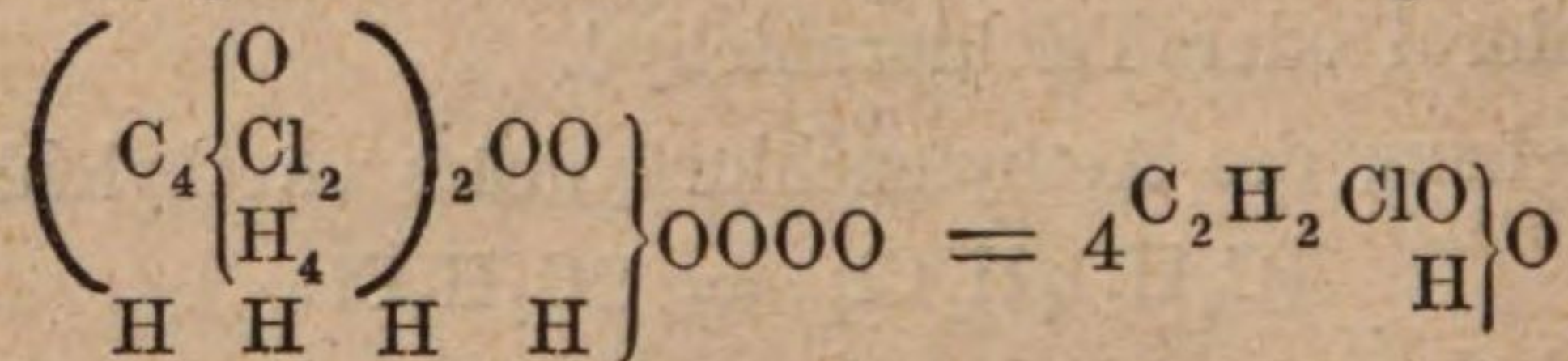
Die Einwirkung der Halogene auf die Aether ist eine substituierende. Der Wasserstoff im Alkoholradicale wird in derselben Weise substituirt, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe. So erhält man z. B. aus dem Aethyläther folgende Chlorsubstitutionsproducte:



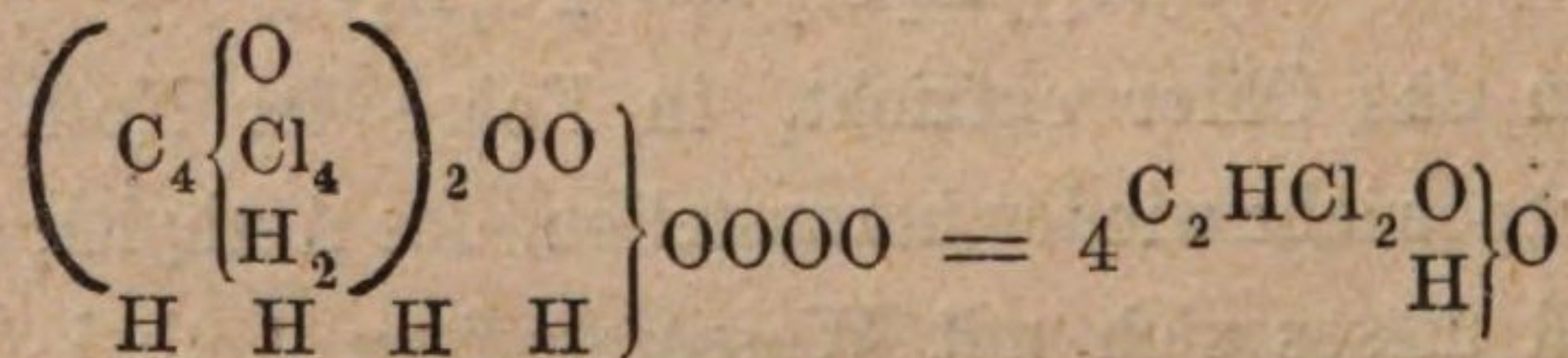
und als Endproduct



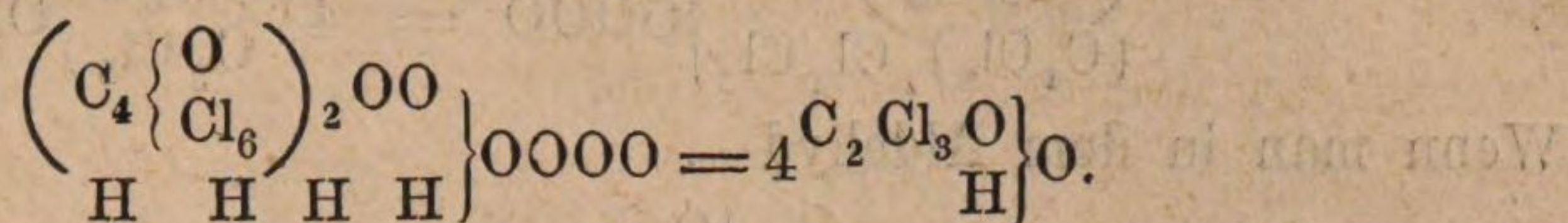
Besonders wichtig in theoretischer Beziehung sind die Substitutionsproducte der Essigsäure. Die Monochloressigsäure



entsteht, wenn Chlor bei zerstreutem Licht oder besser bei Einwirkung von directem Sonnenlicht auf den Dampf von überschüssiger Essigsäure einwirkt. Durch weitere Substitution entsteht Bichloressigsäure

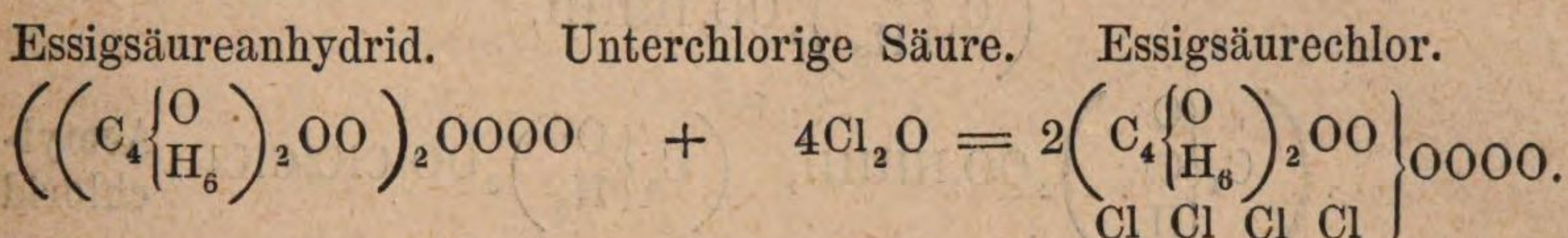


und zuletzt bei Einwirkung von überschüssigem Chlor Trichlor-essigsäure



Weiter geht die Einwirkung des Chlors nicht, indem der typische Wasserstoff durch Chlor direct nicht substituirt wird. Die Bedeutung der obigen Formeln scheint mir auch ohne weitere Erläuterung klar zu sein.

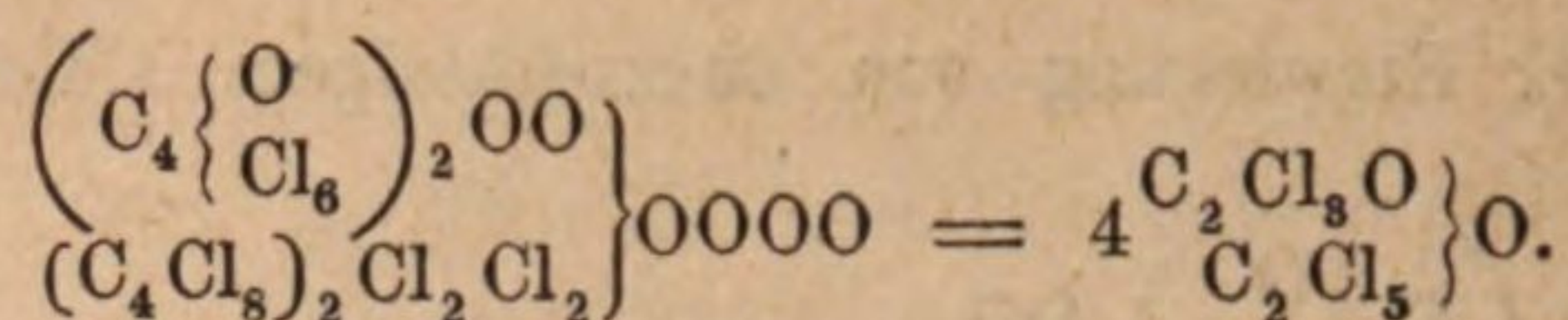
Lässt man dagegen wasserfreie, unterchlorige Säure bei niedriger Temperatur auf Essigsäureanhydrid einwirken, so entsteht das Essigsäurechlor:



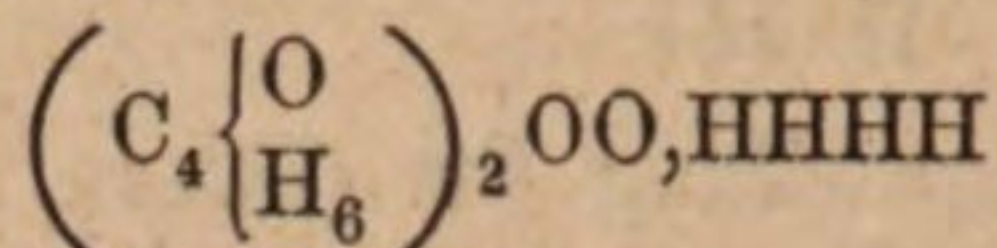
Es ist dabei genau dieselbe Umwandlung, wie bei der Bildung der Essigsäure aus Essigsäureanhydrid und Wasser, mit dem Unterschiede nur, dass in diesem Falle das Chlor an die Stelle des typischen Wasserstoffes tritt. Das Essigsäurechlor hat dieselbe Zusammensetzung wie die Monochloressigsäure, besitzt aber völlig verschiedene Eigenschaften, worüber unsere Formeln hinreichend Rechenschaft geben.

Die chlor-, brom- oder jodhaltigen Essigsäuren bilden im Allgemeinen sehr leicht Aetherarten. In den meisten Fällen entsteht schon bei längerem Stehen eines Gemenges der freien Säure mit Alkohol oder wenigstens beim Erhitzen dieses Gemenges die betreffende Aetherart.

Durch Einwirkung von Chlor auf die Aether der Essigsäure entstehen häufig Substitutionsproducte, bei denen es unentschieden ist, ob dabei der Wasserstoff der Essigsäure oder des Alkoholradicales oder Beider substituirt wird. Chlor wirkt auf Essigsäureäthyläther selbst im zerstreuten Tageslichte ein. Die Siedepunkte der so erhaltenen Essigäther liegen viel niedriger, als die Siedepunkte der aus Chloressigsäure dargestellten Aether von entsprechendem Chlorgehalt. Wahrscheinlich ist es daher, dass die Substitution des Wasserstoffs in diesem Falle in Alkoholradical erfolgt. Wird Essigsäureäthyläther zuerst im zerstreuten Tageslichte mit Chlor gesättigt und dann bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes und unter gleichzeitigem Erhitzen noch andauernd mit Chlor behandelt, so wird aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt und man erhält Perchloressigsäureäthyläther

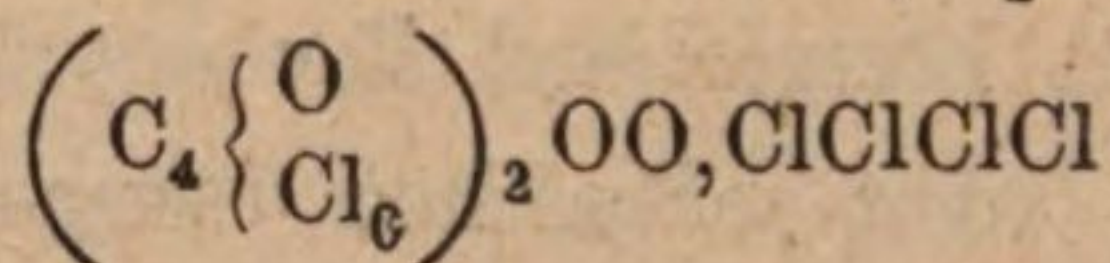
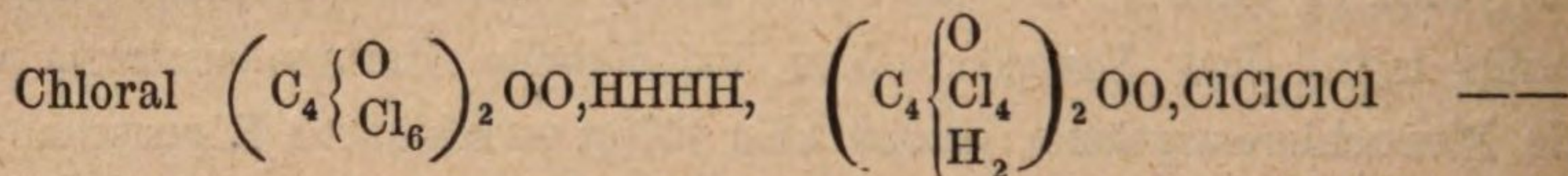
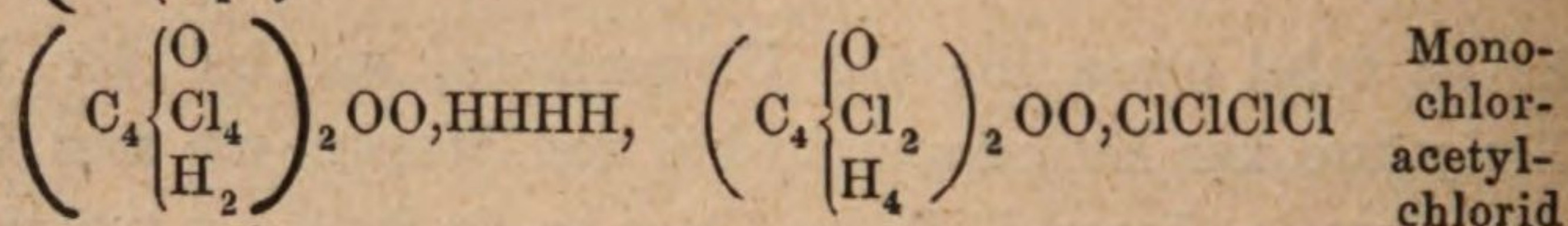
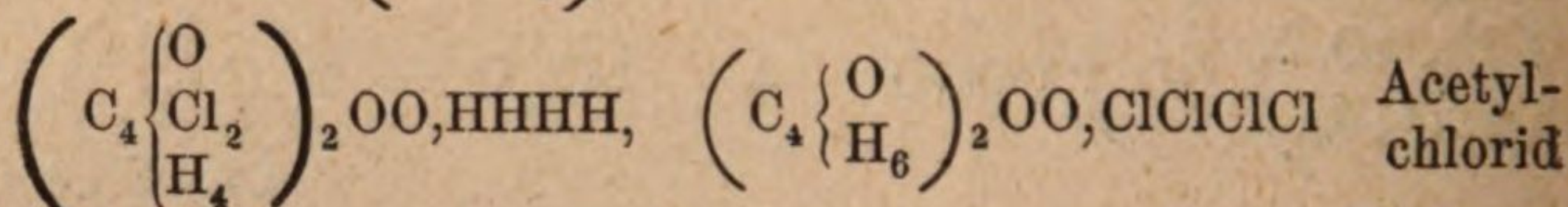
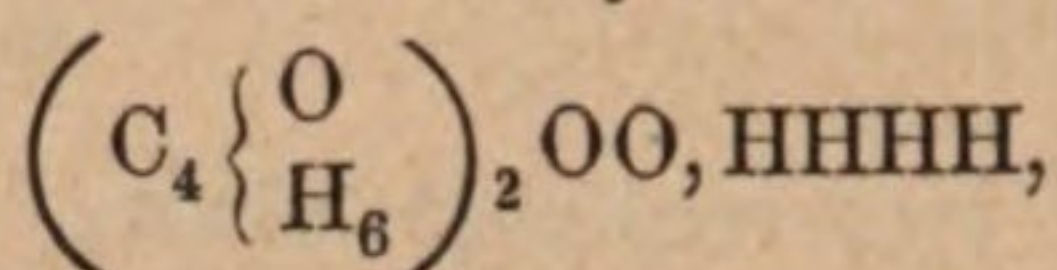


Wenn man in dem Aldehyd



den Wasserstoff durch Chlor ersetzt, so können zwei Reihen von Verbindungen entstehen, bei denen in der einen der Wasserstoff des Säureradicals, in der anderen der mit ihm verbundene Wasserstoff substituiert ist.

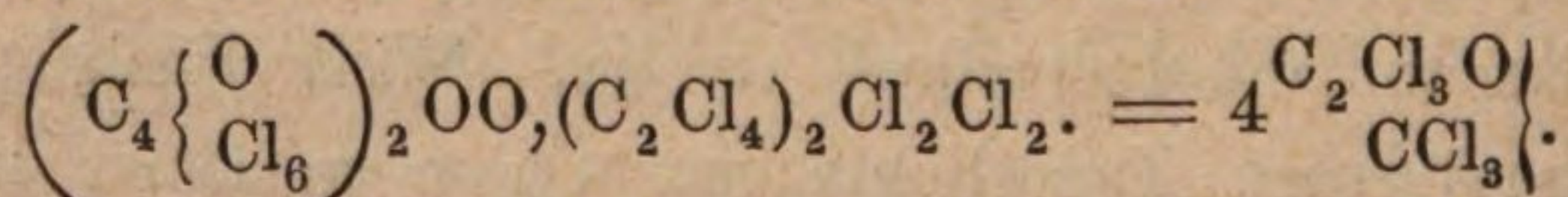
Aldehyd



Trichloracetylchlorid.

Die Verbindungen der zweiten Reihe erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd; sie verhalten sich wie die Chloride des Radicals der Essigsäure. Das Chloral ist dagegen ein Substitutionsproduct des Alkohols, bei dem die Vertretung des Wasserstoffs wahrscheinlich zuerst im Radical erfolgt.

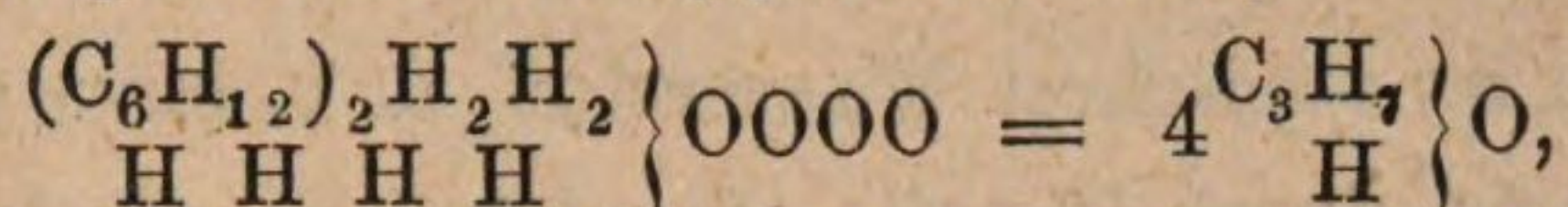
Bei den substituirten Acetonen bleibt es, wie bei den Säureäthern unentschieden, ob die Substitution im Radical der Säure oder in dem Alkoholradical erfolgt; da Beides möglich ist, so lassen sich in diesem Falle vielfache Isomerien vorhersehen. Das Endproduct aller Substitutionen ist aber immer Perchloraceton



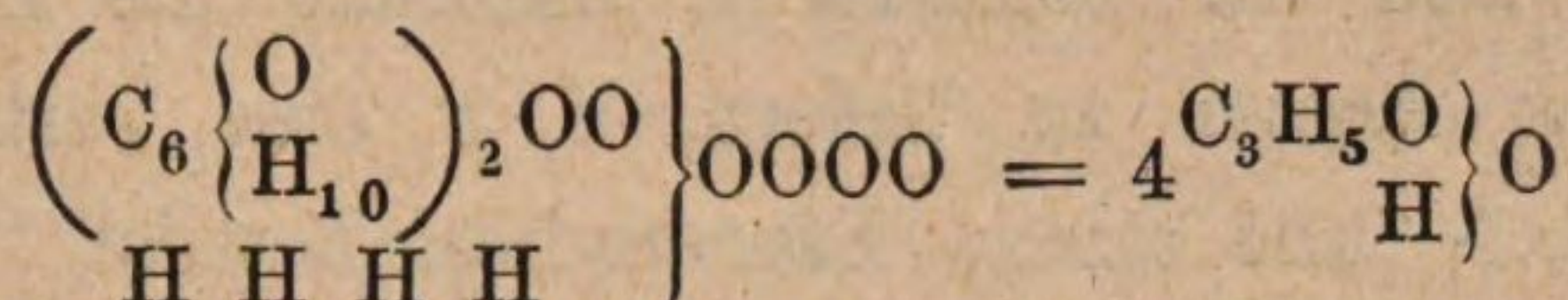
11) Secundäre und tertiäre Alkohole. Nachdem es uns gelungen ist, die rationelle Zusammensetzung der primären Alkohole und der sich von ihnen ableitenden Säuren, Aldehyde und Acetone

zu ermitteln, sind wir in der Lage dieselbe Aufgabe auch für die sogenannten secundären und tertiären Alkohole zu lösen.

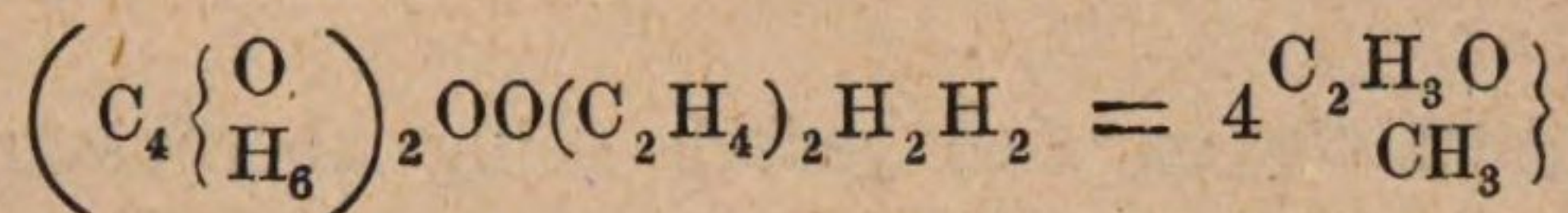
Neben dem primären Propylalkohol,



welcher bei 96°C. siedet und bei der Oxydation in Propionsäure

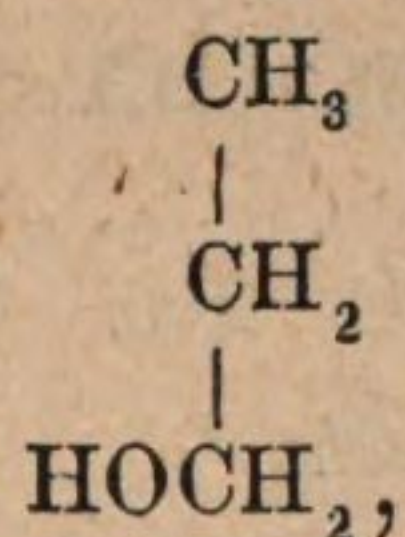


übergeht, kennt man einen anderen mit ihm isomeren Alkohol, den Isopropylalkohol, welcher schon bei 84° siedet und durch Oxydation den gewöhnlichen Aceton

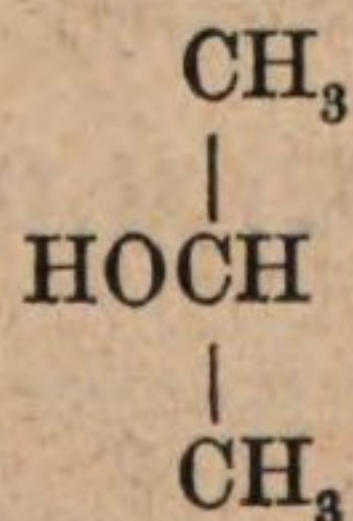


liefert.

Um diese Isomerie zu erklären, behauptet die Strukturtheorie, dass in dem primären Propylalkohol das Hydroxyl HO sich an ein Kohlenstoffatom anlagert, welches selbst in Berührung mit nur einem anderen Kohlenstoffatome ist, und gibt ihm die Formel



während von dem secundären Isopropylalkohol gesagt wird, dass in ihm das Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Berührung steht, eine Ansicht, welche ihren Ausdruck in der Formel



findet.

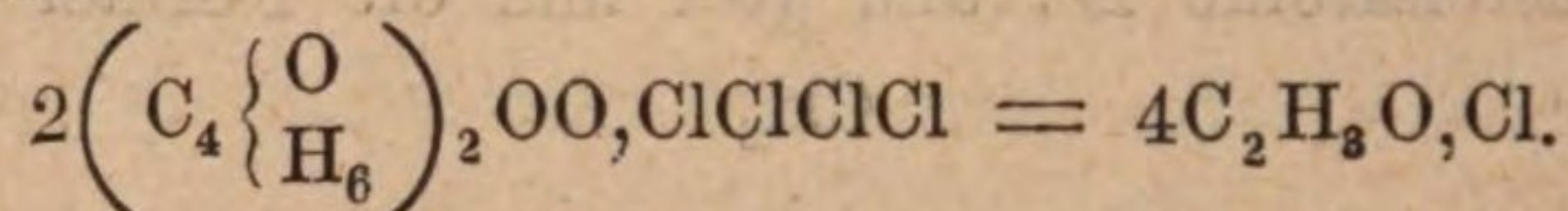
Nun ist aber nicht recht einzusehen, auf welche Weise die Strukturchemiker zu dem tiefen Blick in das Innere der Propylalkohole gelangt sind, um sogar die Lagerung der Atome bestimmen zu können, noch viel weniger lässt sich aber begreifen, welcher Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des einen Alkohols Propionsäure und des anderen Aceton zu liefern und der Annahme besteht, dass das Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom gelagert ist, welches in dem einen Alkohol mit

einem, in dem anderen mit zwei Kohlenstoffatomen in Berührung steht. —

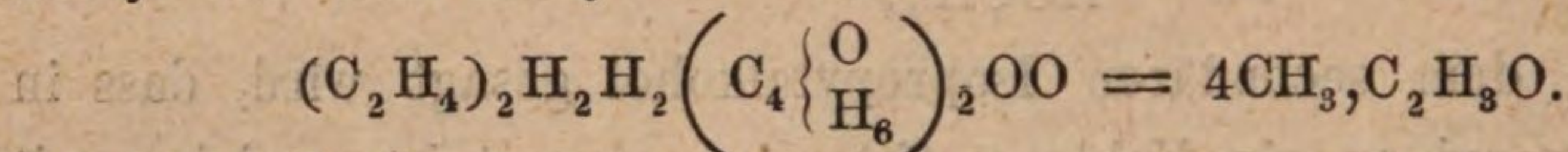
Die Fähigkeit der primären Alkohole eine Säure zu bilden, beruht auf ihrem Gehalte an typischem Wasserstoff, d. h. eines solchen Wasserstoffs, welcher leicht durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzt werden kann. Besitzen nun die secundären Alkohole die Eigenschaft statt einer Säure einen Aceton zu liefern, d. h. eine Verbindung, welche aus einem Alkohol- und einem Säureradical besteht, so darf daraus doch nichts Weiteres geschlossen werden, als dass ihnen der zur Bildung einer Säure erforderliche typische Wasserstoff mangelt und dass sie daher auch im Sinne der Molekulartheorie kein Hydroxyl in sich enthalten.

Solche Speculationen sind jedoch völlig überflüssig, da uns die Art der Entstehung des secundären Propylalkohols aus Aceton bekannt ist und die Aufstellung seiner rationellen Formel daher keine Schwierigkeit bietet. Das Aceton entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl

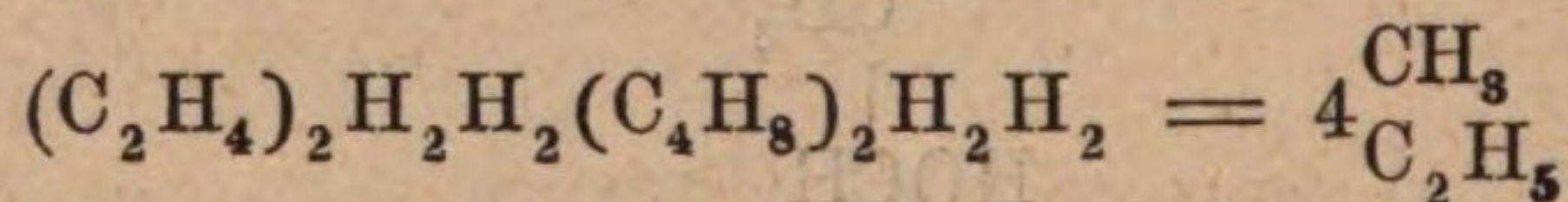
$(C_2H_4)_2H_2H_2)_2ZnZnZnZn = 4(CH_3)_2Zn$
auf Acetylchlorid



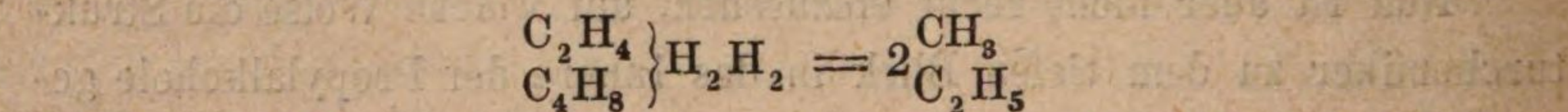
Das Zink verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorzink, und das Methyl mit dem Acetyl zu Aceton



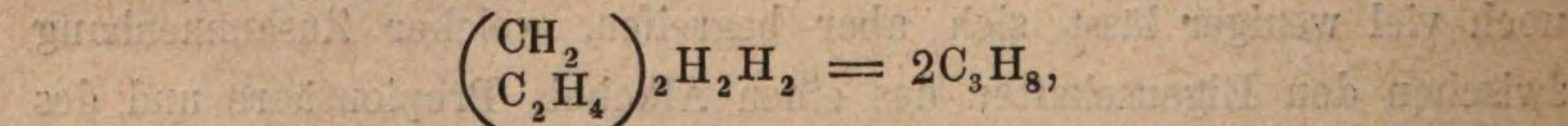
Wird nun dieses Aceton in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht, so ersetzt der nascirende Wasserstoff den Sauerstoff des Acetyls, es entsteht ein Methyl-Aethyl



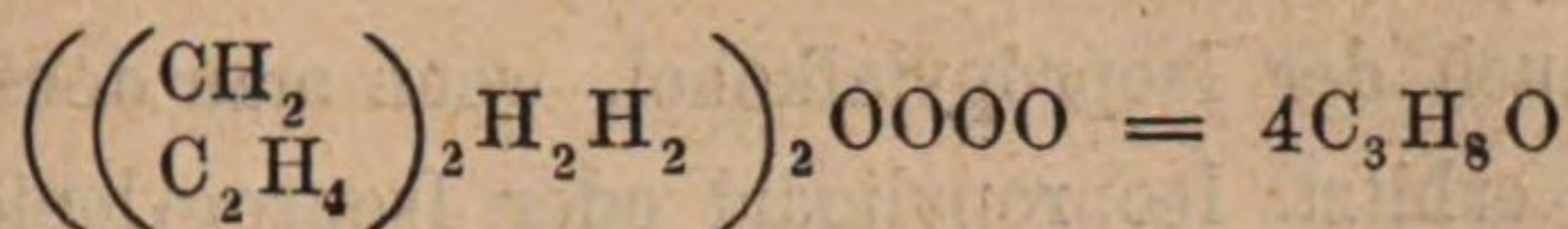
oder da bei der Vereinigung zweier Körper die Ausgleichung der inneren Bewegung immer nur zwischen den verschiedenen Bestandtheilen eintreten kann, so entsteht der Kohlenwasserstoff



oder anders geschrieben

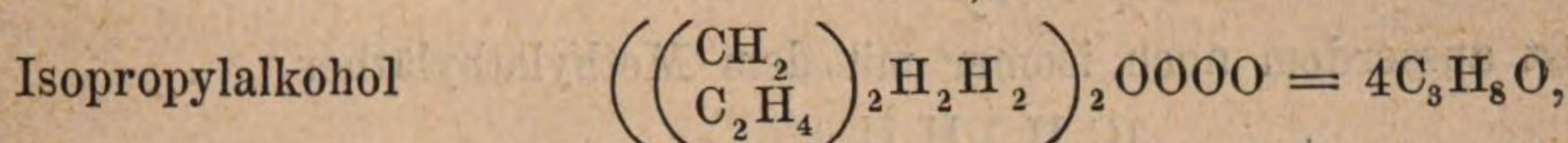
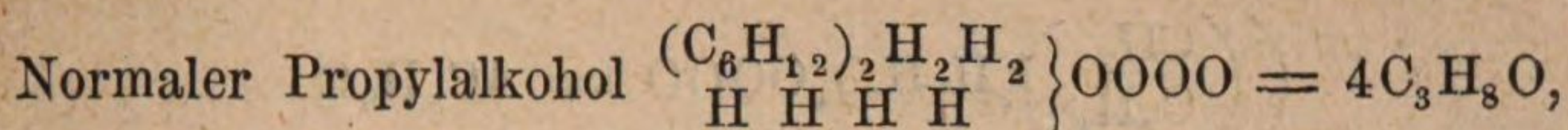


d. h. der im freien Zustande noch unbekannte Isopropylenwasserstoff, welcher durch einmalige Oxydation in Isopropylalkohol

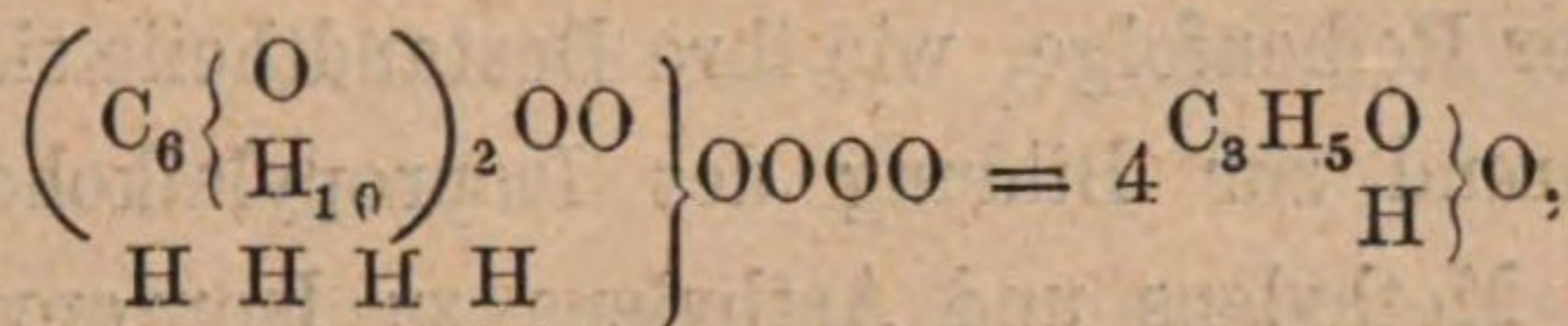


übergeht.

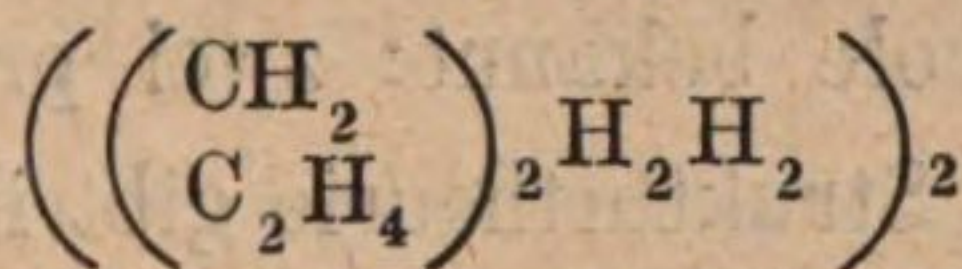
Vergleicht man die Formeln der beiden Propylalkohole mit einander :



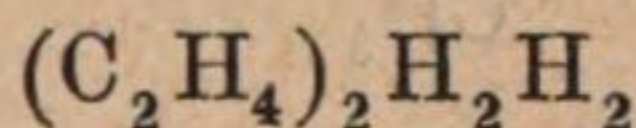
so kann man sich vollständig Rechenschaft über das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen geben. Bei der Oxydation des normalen Propylalkohols entsteht durch Austritt von Wasserstoff und Eintritt von Sauerstoff Propionsäure



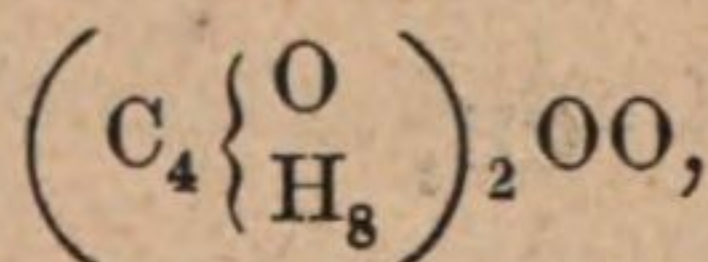
während aus dem Isopropylalkohol wegen des Mangels an typischem Wasserstoff direct keine Säure entstehen kann, sondern es findet bei seiner Oxydation nur ein Austritt von Wasserstoff statt, dessen Stelle durch den bereits in der Verbindung vorhandenen Sauerstoff eingenommen wird. Es zerfällt dabei das Radical



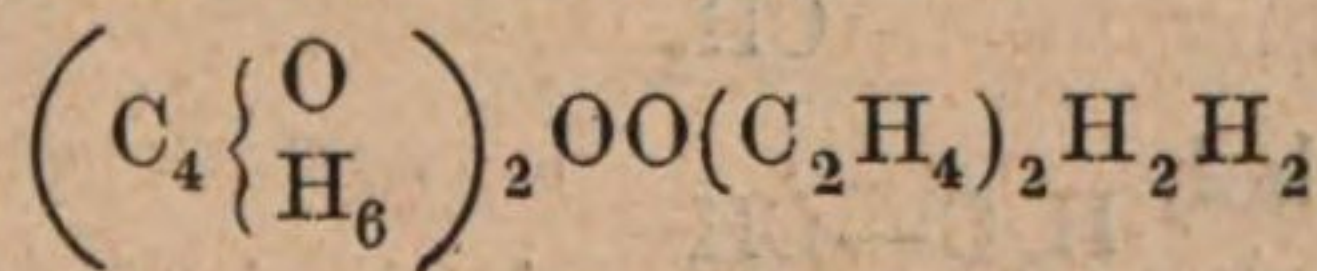
des Isopropylalkohols in Methyl



und Acetyl

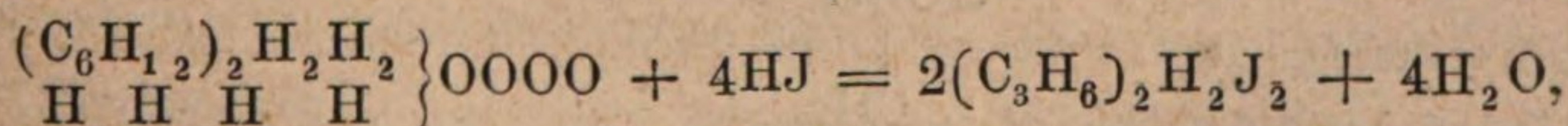


welche beide mit einander vereinigt Aceton

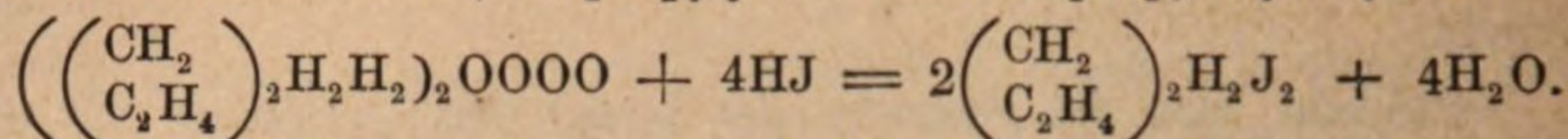


liefern, aus dem umgekehrt durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Isopropylalkohol entstehen kann.

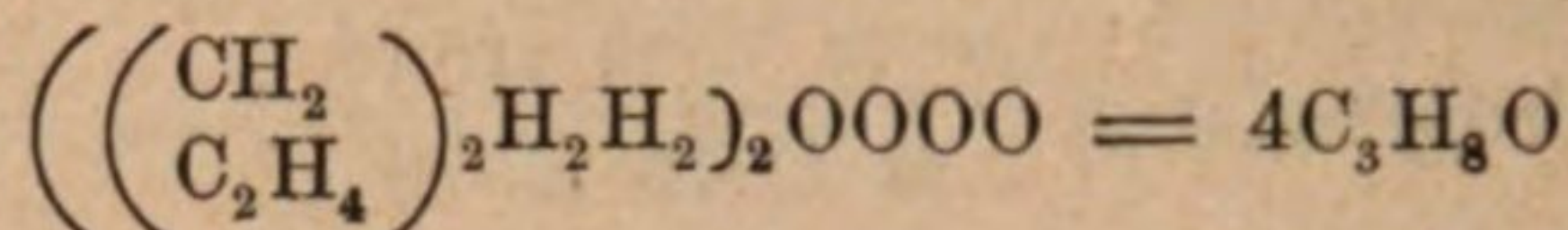
Ebenso wie der normale Propylalkohol durch Jodwasserstoffsäure eine Rückbildung erleidet und in Propylenjodhydrür (Propyljodid) übergeht,



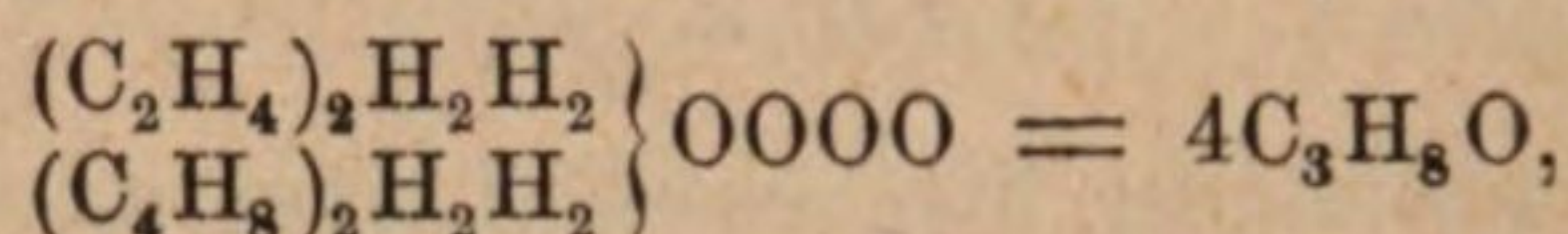
ebenso liefert auch der Isopropylalkohol, wenn man denselben mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, Isopropyljodid oder Isopropylenjodhydrür



Der Isopropylalkohol



ist ausserdem noch isomer mit dem Methyläthyläther



welcher bei 11° C. siedet (Gorup-Besanez, Lehrbuch der organischen Chemie S. 157) und bei der Einwirkung von Kaliumäthylat auf Methylenjodhydrür entsteht. Die Verschiedenheit der beiden Verbindungen beruht nur in der Reihenfolge, wie ihre Bestandtheile sich mit einander verbinden. Während zur Bildung des Isopropylalkohols zuerst eine Vereinigung des Methylens und Aethylens zu Isopropylen stattfindet, dieses mit Wasserstoff sich zu Isopropylenwasserstoff verbindet und durch Oxydation in Isopropylalkohol übergeht, haben sich dagegen in dem Methyl-Aethyläther das Aethylen und Butylen zuerst mit Wasserstoff verbunden und liefern erst dann durch Oxydation den entsprechenden Aether.

Es sind 4 Butylalkohole bekannt: zwei primäre und je ein secundärer und tertiärer. Die Strukturtheorie gibt ihnen folgende Formeln:

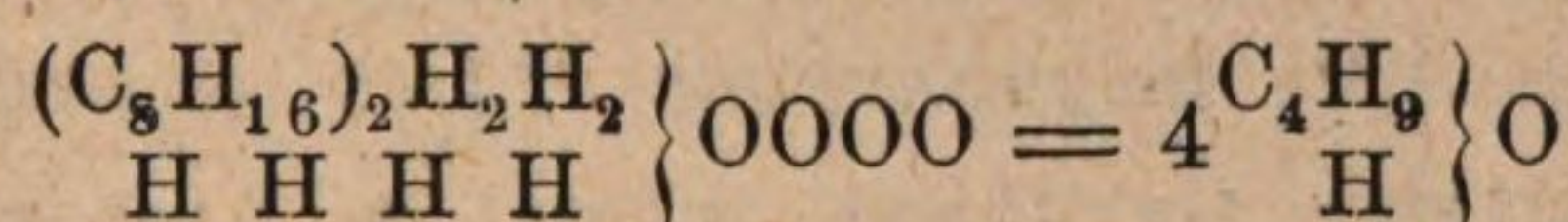
Siedpunkt

Normaler primärer Butylalkohol.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$	116°
Primärer Isobutylalkohol, Gährungsbutylalkohol.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{HOCH}_2 \end{array}$	109
Secundärer Butylalkohol, Methyläthylcarbinol.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HOCH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	97

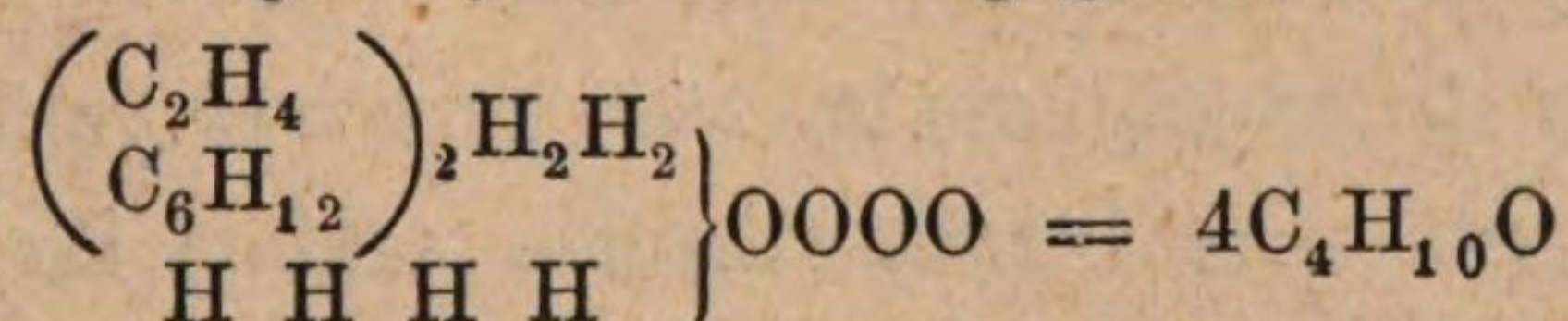
	Siedpunkt
Tertiärer Butylalkohol, Trimethylcarbinol.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOC} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots 82^\circ $

Es scheint überflüssig zu sein, die Gründe, welche gegen diese Formeln angeführt werden können, hier nochmals zu wiederholen. Zu den vielen Voraussetzungen der Strukturtheorie kommt noch die hinzu, dass in den tertiären Alkoholen das Hydroxyl sich an ein Kohlenstoffatom anlagert, welches selbst in Verbindung mit drei anderen Kohlenstoffatomen steht, zu welcher Voraussetzung jedoch keine Veranlassung vorliegt, da die Eigenschaft der tertiären Alkohole, bei der Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte zu zerfallen, keinen sicheren Schluss auf die Lagerung der Atome — sogar wenn es überhaupt solche gäbe — gestattet.

Die Verschiedenheit der beiden primären Butylalkohole haben wir bereits durch eine verschiedene Zusammensetzung des in ihnen enthaltenen Kohlenwasserstoffs C_8H_{16} erklärt. Dem normalen Butylalkohol, welcher nach *Lieben* und *Rossi* durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Butylaldehyd entsteht, haben wir die Formel

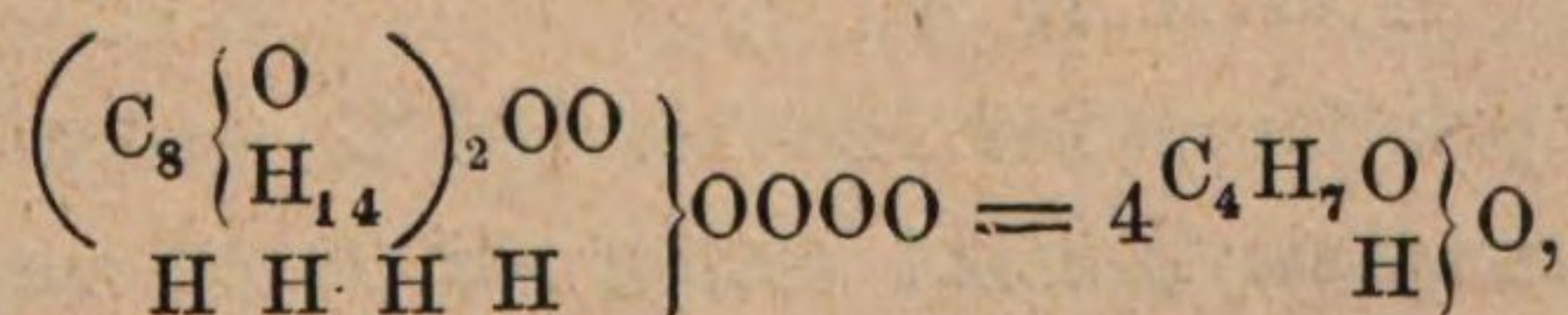


gegeben, den Gährungsbutylalkohol dagegen durch die Formel

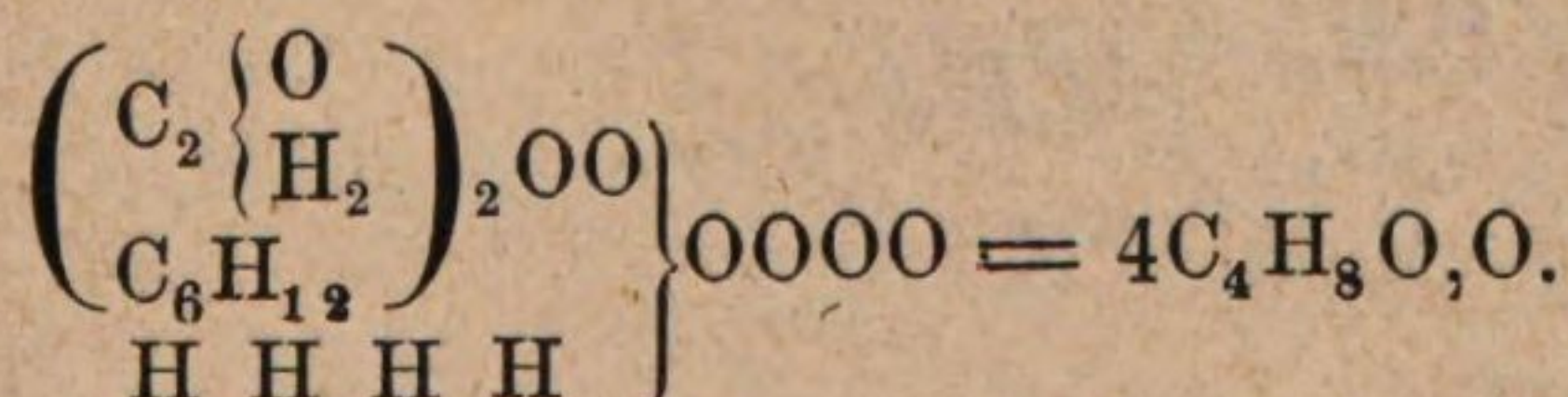


dargestellt.

Durch Oxydation des normalen Butylalkohols entsteht die bei 162° siedende Buttersäure

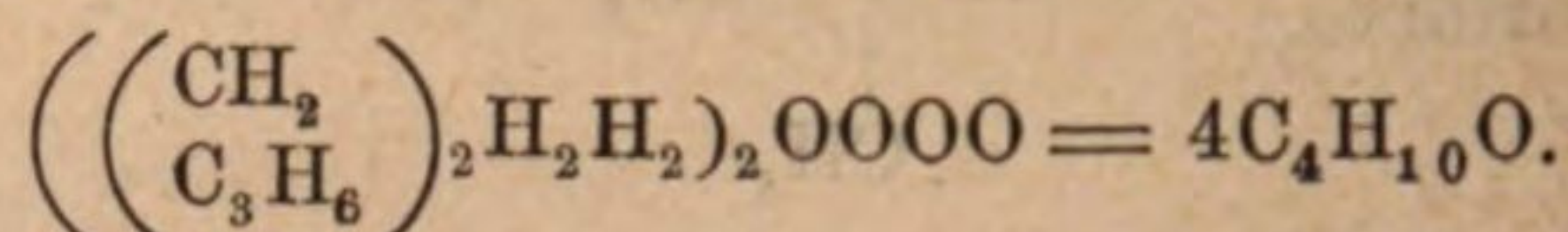


durch Oxydation des Isobutylalkohols die bei 153° siedende isomere Isobuttersäure

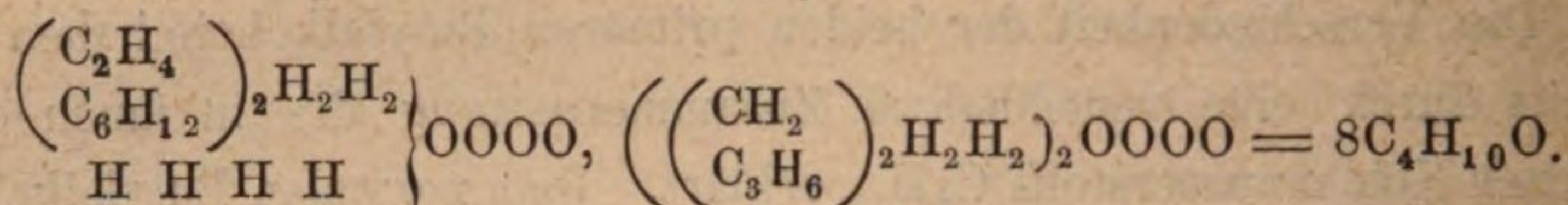


Den secundären Butylalkohol betrachten wir, dem secundären Propylalkohol entsprechend, als eine Verbindung, in welcher kein typischer

Wasserstoff vorkommt und die daher keine Säure, sondern nur ein Aceton liefern kann. Die Formel des secundären Butylalkohols ist daher

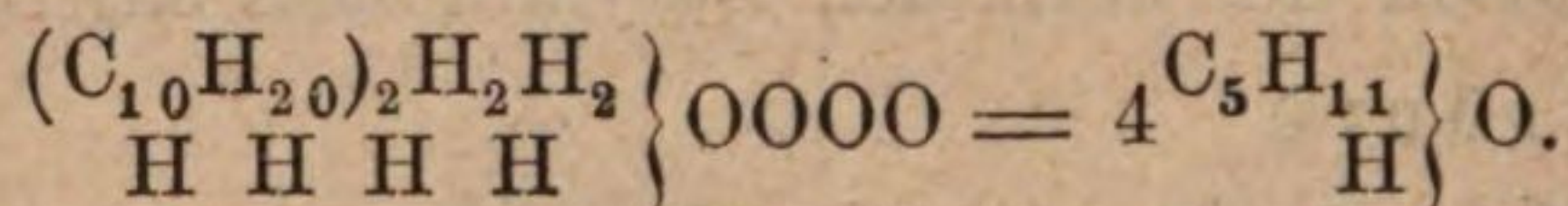


Die Erklärung der Eigenschaften der tertiären Alkohole brauchen wir auch nicht so weit zu suchen, wie es in der Strukturtheorie geschieht. Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte und zwar bilden sie bei gemässiger Oxydation zuerst eine Säure und ein Aceton. Die Zusammensetzung der tertiären Alkohole ist dadurch genau bestimmt. Wenn die tertiären Alkohole durch Oxydation eine Säure und ein Aceton liefern, so besitzen sie gleichzeitig die Eigenschaften sowohl der primären, wie der secundären Alkohole und sind eine Verbindung beider. Die rationelle Zusammensetzung des tertiären Butylalkohols ist daher:

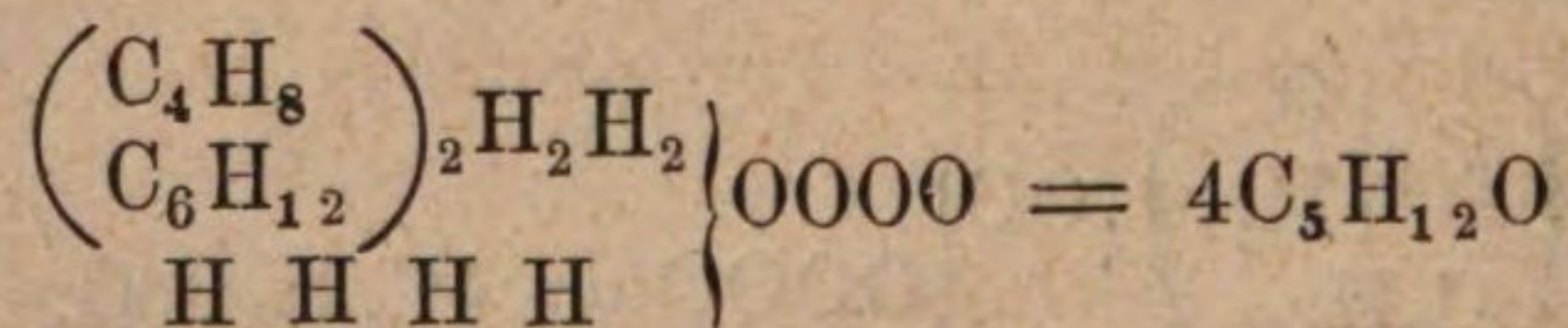


Der darin enthaltene primäre Alkohol ist nach dieser Formel Isobutylalkohol und liefert daher auch, wie *Butlerow* durch vielfache Versuche nachgewiesen hat, Isobuttersäure. Der secundäre Alkohol gibt dagegen bei gemässiger Oxydation zuerst ein Aceton, der bei fortgesetzter Einwirkung in zwei Säuren zerfällt.

Es sind ferner 5 Amylalkohole, zwei primäre, zwei secundäre und ein tertiärer bekannt. Die Strukturtheorie erklärt ihre Verschiedenheit in der schon mehrmals erwähnten Weise. Wir geben dem normalen Amylalkohol, welcher bei 137° C. siedet, die Formel



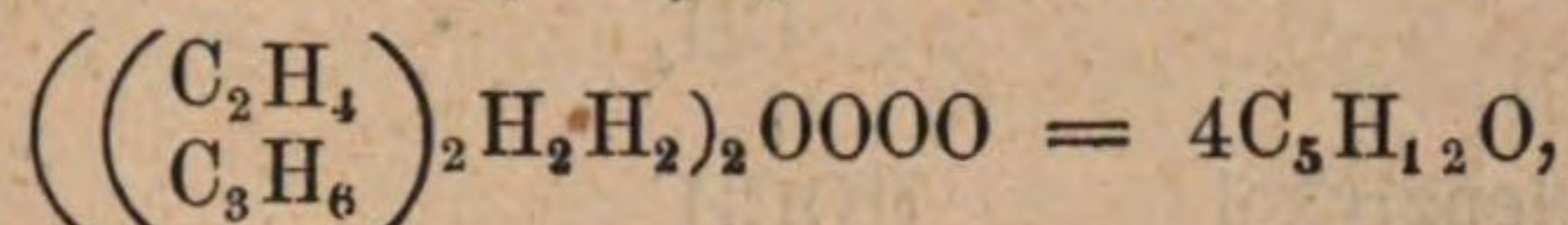
In dem zweiten primären, bei 128 bis 132°C. siedenden, optisch unwirksamen Gährungsamylalkohol setzen wir einen zusammengesetzten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ voraus. Seine Zusammensetzung kann daher durch die Formel



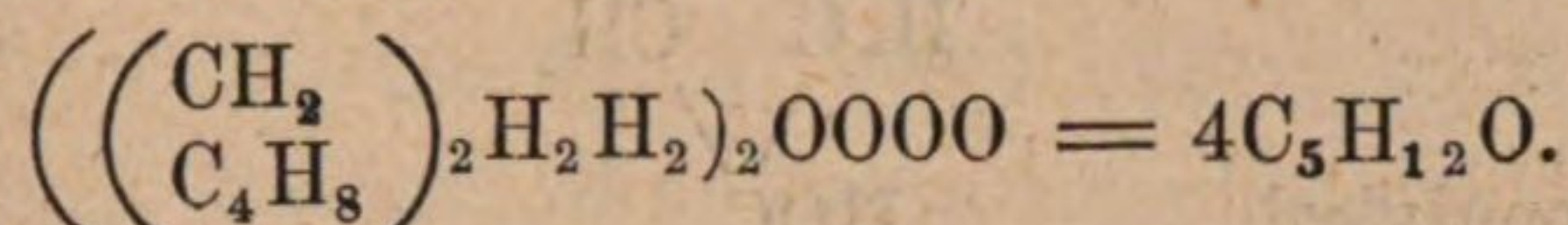
ausgedrückt werden.

Das Verhalten der secundären Amylalkohole erklären wir in derselben Weise, wie bei den secundären Propyl- und Butylalkoholen,

durch einen Mangel an typischem Wasserstoff und geben daher dem bei 120—123° siedenden Amylalkohol (Methylpropylcarbinol der Strukturtheorie, Hydrat des Aethylallyls) die Formel



dem bei 104—108° siedenden Amylalkohol (Methylpseudopropylalkohol, Amylenhydrat) die Formel



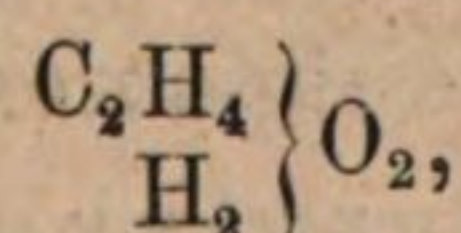
Den tertiären Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol der Strukturtheorie), der bei 98,5—102° siedet, betrachten wir endlich, ebenso wie den tertiären Butylalkohol, als eine Verbindung eines primären mit einem secundären Alkohol. Er liefert daher bei der Oxydation 2 Aequivalente Essigsäure und 1 Aequivalent Ameisensäure. —

In derselben Weise lässt sich dann auch die Isomerie der Hexylalkohole, von welchen ein primärer, ein secundärer und drei tertiäre bekannt sind, durch die Verschiedenheit ihrer inneren Bewegungen erklären. —

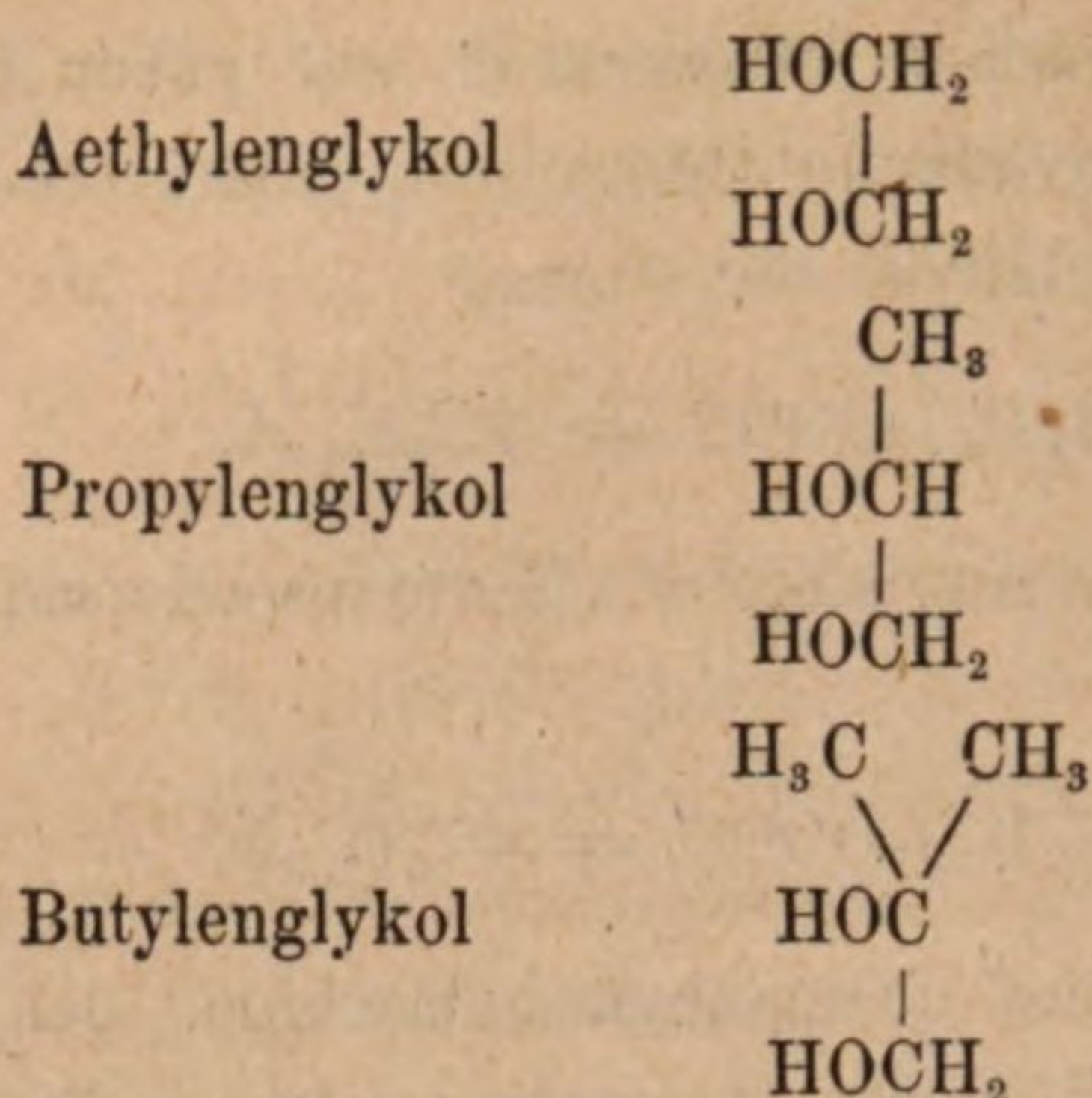
12) Glykole. Neben den Alkoholen zieht sich eine andere Reihe von alkoholähnlichen Verbindungen hin, welche ein Aequivalent Sauerstoff mehr in sich enthalten und als Glykole bezeichnet werden. Die empirischen Formeln der bekannten Glykole sind:

		Siedpunkt
Aethylenglykol . . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	197,5°
Propylenglykol . . .	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	188
Butylenglykol . . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	183
Amylenglykol . . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	177
Hexylenglykol . . .	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	207
Octylenglykol . . .	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$	237.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Glykole eine grosse Analogie mit den Alkoholen, mit dem Unterschiede jedoch, dass während in diesen nur ein Aequivalent Wasserstoff durch andere Radicale leicht ersetzbar ist, in den Glykolen zwei Aequivalente Wasserstoff diese Eigenschaft besitzen. Die Typentheorie gab daher, z. B. dem Aethylenglykole die Formel



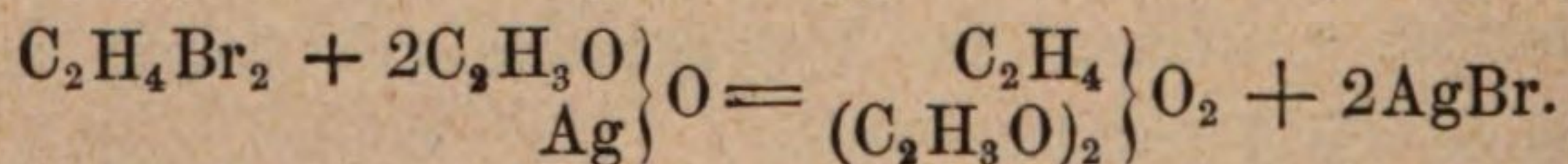
aus welcher diese Verhältnisse erkannt werden sollten. Die Strukturtheorie schreibt dagegen die Formeln der drei ersten Glykole



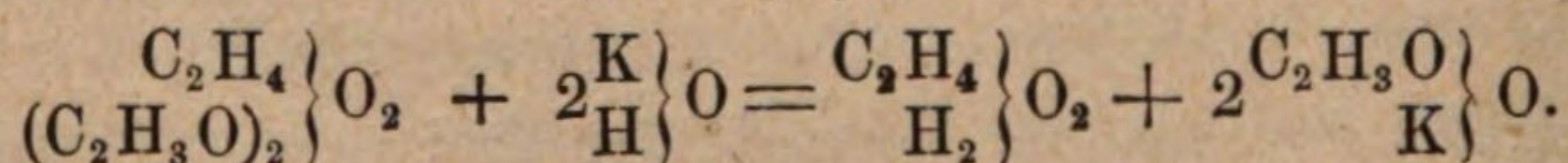
und erklärt sodann das Aethylenglykol für ein doppelt primäres Glykol, weil die beiden Hydroxyle sich an Kohlenstoffatome anlagern, welche selbst nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen; das Propylenglykol soll dagegen ein primär-secundäres Glykol sein, weil das eine Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, welches nur mit einem andern Kohlenstoffatom in Verbindung steht, das andere Hydroxyl dagegen sich an ein Kohlenstoffatom anlagert, welches mit zwei anderen in Verbindung ist; das Butylenglykol wird endlich für ein primär-tertiäres Glykol ausgegeben, weil das eine Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom angelagert sein soll, welches nur mit einem, das andere Hydroxyl dagegen in Berührung mit einem Kohlenstoffatom, welches mit drei anderen in Verbindung steht. Alle diese Voraussetzungen entstehen jedoch nur durch die Schreibart der Formeln und beruhen auf keinen weiteren Thatsachen.

Nach unserer Theorie dürfen die Formeln nicht nach einer vorgefassten Form geschrieben werden, sondern sie müssen erst aus den beobachteten Thatsachen hervorgehen. Diese Thatsachen werden für die Glykole, wie für die Alkohole, durch ihre synthetische Darstellung geliefert.

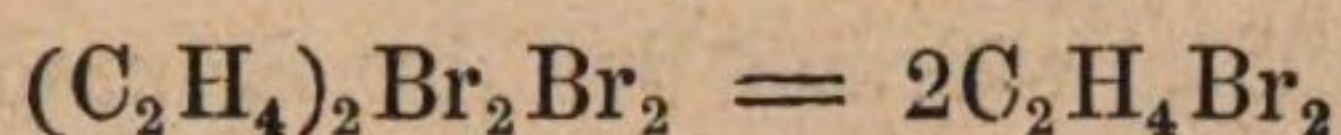
Behandelt man Aethylenbromid oder -jodid mit essigsaurem Silber, so wird Brom- oder Jodsilber abgeschieden und essigsaures Aethylen oder Diacetylglykol nach folgender typischer Formelgleichung gebildet:



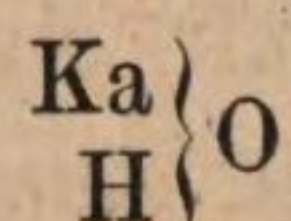
Lässt man nun ferner auf den essigsauren Glykoläther Kalihydrat einwirken, so bildet sich Aethylenglykol nach der Formelgleichung



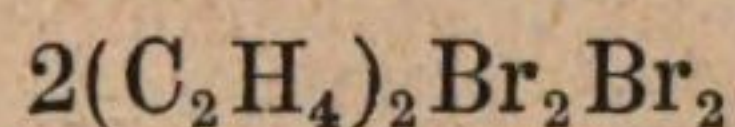
Das sind die Thatsachen, die richtig gedeutet uns zu der rationalen Formel des Aethylenglykols führen sollen. Zunächst erkennen wir, dass die Einführung der Essigsäure nur dazu dient, um die Einwirkung des Kalihydrats auf die Aethylenverbindung zu erhöhen. Zuerst wird das Brom des Aethylenbromids durch das Radical der Essigsäure oder durch das Acetyl ersetzt, hierauf wird das Acetyl wieder entzogen und an seine Stelle tritt Wasserstoff. Das Resultat ist dasselbe, als wenn das Brom unter der Einwirkung des Kalihydrats direct durch Wasserstoff ersetzt werden würde. In diesem Falle ist uns die rationelle Zusammensetzung der beiden aufeinanderwirkenden Substanzen bekannt. Das Aethylenbromid ist nach unserer Theorie



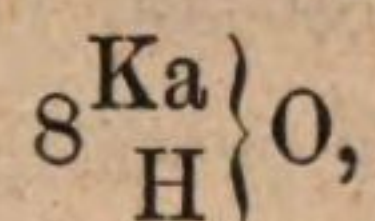
und das Kaliumhydroxyd



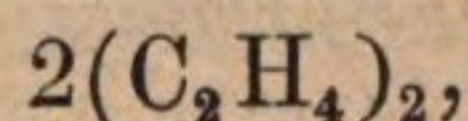
Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kalium ersetzt ist. Nehmen wir nun zwei Aequivalente des Aethylenbromids



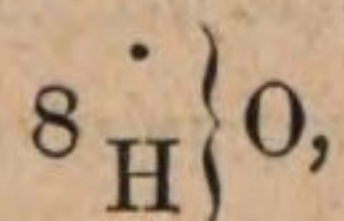
und eine hinreichende Menge Kaliumhydroxyd, nämlich



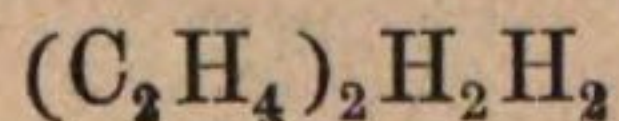
um das Brom vollständig entziehen zu können, und lassen wir die beiden Verbindungen auf einander einwirken, so verbindet sich das Kalium mit dem Brom; es bleiben dann nach einerseits Aethylen



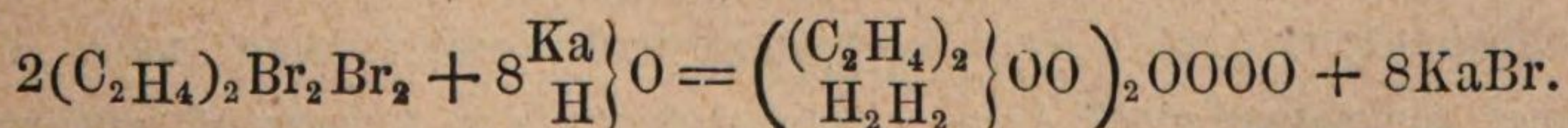
eine normal gebildete Verbindung, welche daher keine weitere Veränderung erleidet, und der Rest des Kaliumhydroxyds



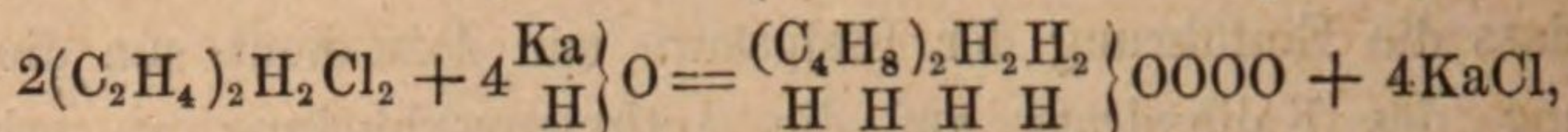
welcher als lückenhaft nicht existenzfähig ist, und daher in seine Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff zerfällt. Indem der Wasserstoff im statu nascendi sich mit dem Aethylen zu Aethylenwasserstoff



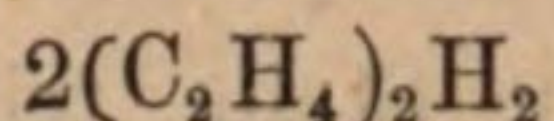
verbindet und dieser dann durch den vorhandenen Sauerstoff zweimal oxydirt wird, entsteht das Aethylenglykol nach folgender Formelgleichung:



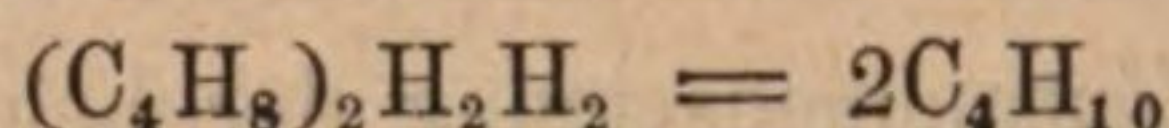
Es ist hier nahezu derselbe Vorgang wie bei der Bildung des Aethylalkohols aus Aethylenchlorhydrür und Kaliumhydroxyd,



mit dem Unterschiede nur, dass bei der Bildung des Aethylalkohols der von dem Aethylenchlorhydrür nachbleibende Rest

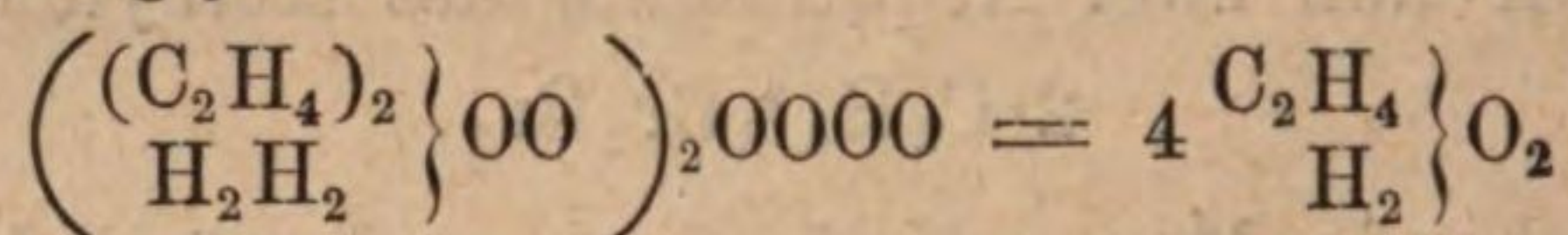


sich durch eine innere Umlagerung der Bewegungen zuerst in Butylenwasserstoff oder Aethyl



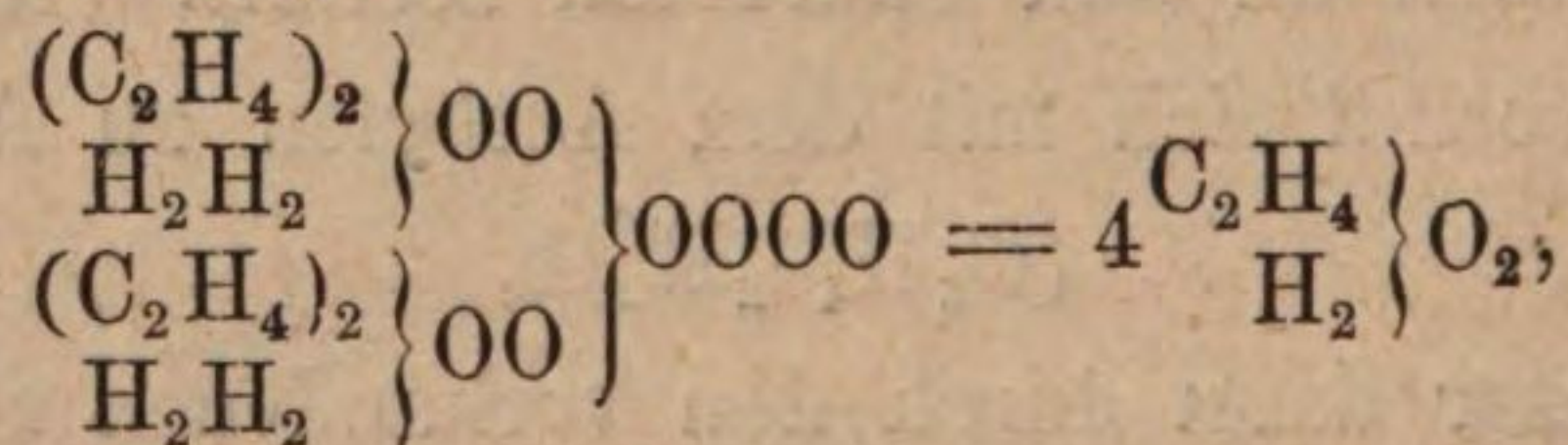
umwandelt, und dieser dann die durch den Austritt des Kalium entstandene Lücke ausfüllt, während bei der Bildung des Aethylenglykols das nachbleibende, normal gebildete Aethylen keine Veränderung erleidet und daher sich direct mit dem vorhandenen Wasserstoff zu Aethylenwasserstoff verbindet und dann durch den Sauerstoff oxydirt wird.

Das Aethylenglykol



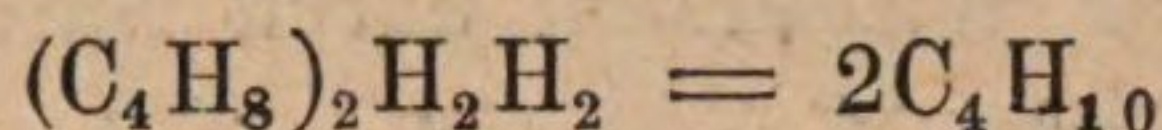
ist eine zähe Flüssigkeit, welche bei 195° siedet. Die obige Formel wird durch die Dampfdichtigkeit bestätigt; diese, bei 292°C. bestimmt, erwies sich gleich 31, (2,164. $\text{L} = 1$), während das Gewicht der Verbindung, der Zahl der in der Formel enthaltenen Zeichen entsprechend, sich auf das Achtfache oder auf 248 berechnet.

Der mit dem Aethylen verbundene Wasserstoff besitzt im Aethylenglykol die Eigenschaften des typischen Wasserstoffs und kann daher leicht durch Alkohol- und Säureradicale und durch Metalle ersetzt werden. Um jedoch die Constitution der auf diese Weise entstehenden Verbindungen übersichtlicher darzustellen, ist es zweckmässig, die Formel des Aethylenglykols etwas anders zu schreiben. Wir geben deshalb dem Aethylenglykol die Formel

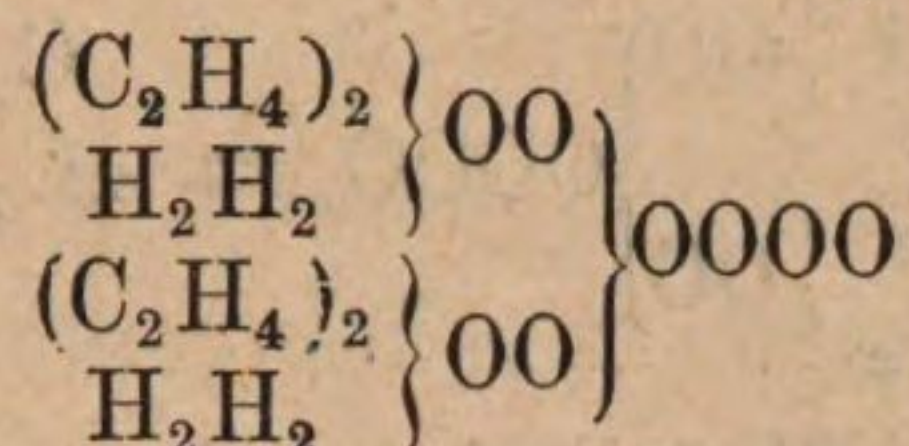


welche mit der ersten identisch ist, weil das Uebereinanderschreiben der Formeln nach unseren Annahmen mit dem Beifügen eines Index gleichbedeutend ist. Das Aethylenglykol besitzt also nach dieser Formel gleichsam zwei Arme, welche durch den Sauerstoff zusammen-

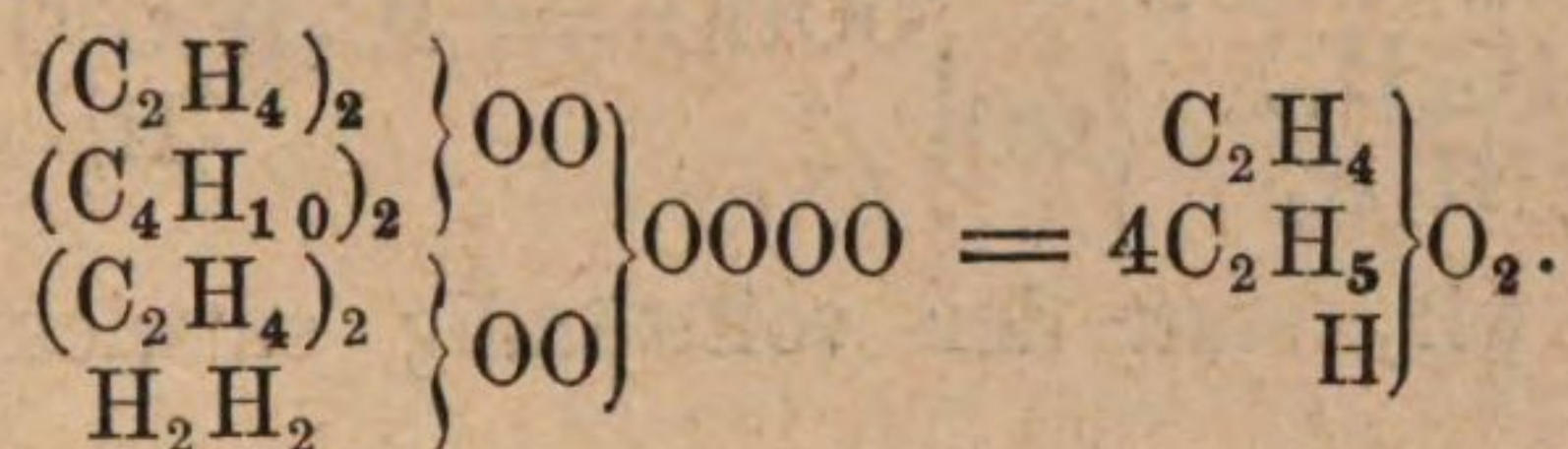
gehalten werden. Je nachdem ob der Wasserstoff in einem oder in beiden Armen durch andere Bestandtheile ersetzt wird, liefert das Glykol zwei Reihen von Verbindungen und besitzt daher die Eigenschaften eines zweisäurigen Alkohols. Erhitzt man Glykol mit Aethyljodid, so wird zunächst der typische Wasserstoff in einem Arme des Aethylenglykols durch Aethyl



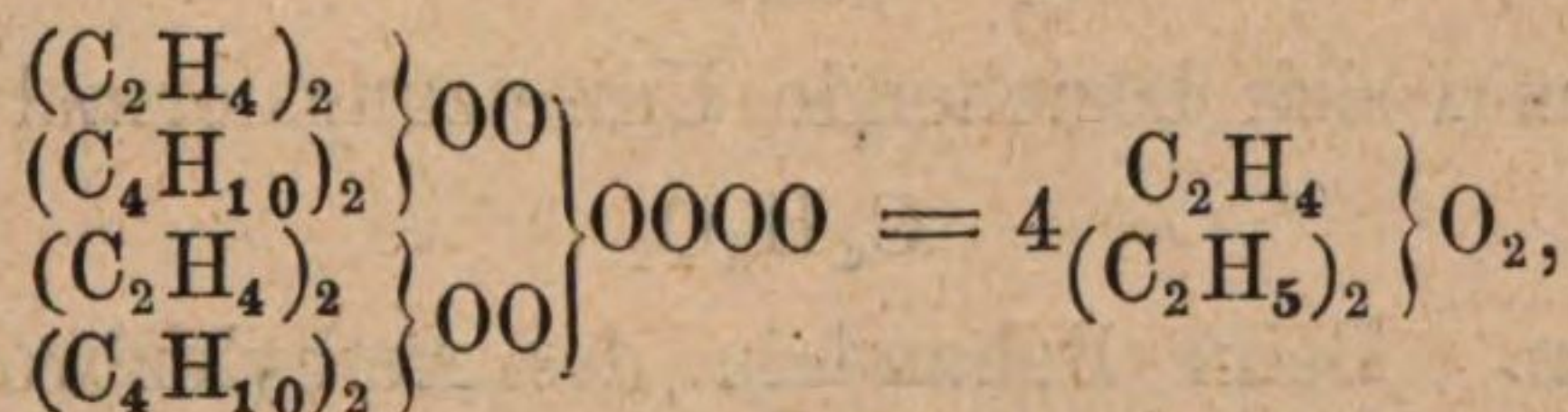
ersetzt; da jedoch in der Formel des Aethylenglykols



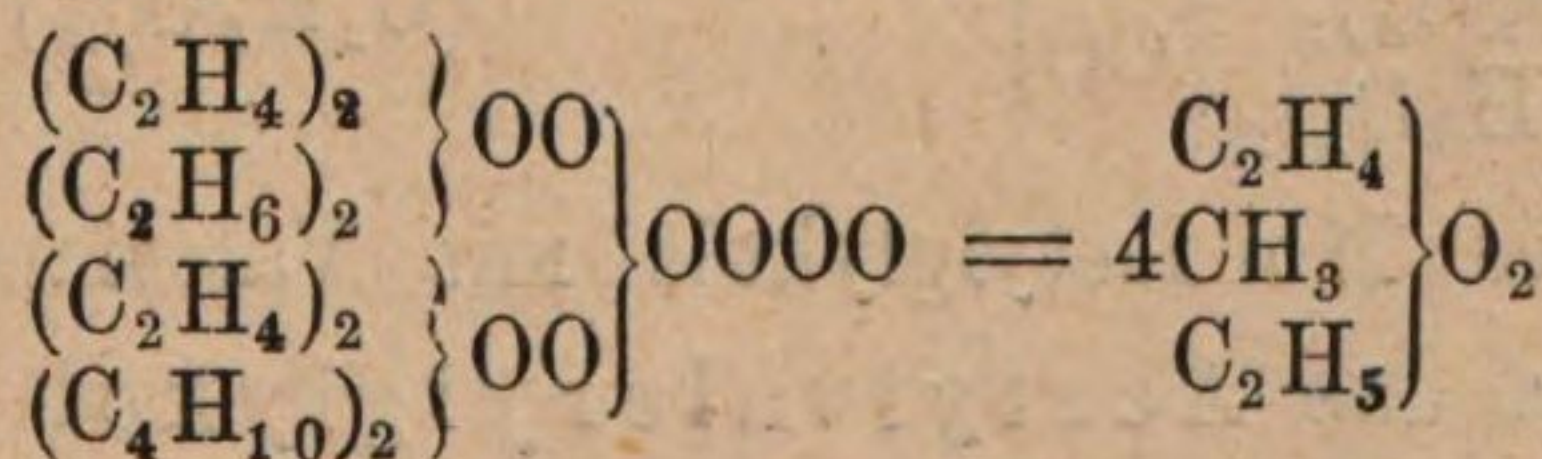
die Zeichen des typischen Wasserstoffs nur zweimal neben einander vorkommen und die Einführung der vollständig entwickelten Formel des Aethyls eine Verdoppelung der Formel des Aethylenglykols nach sich ziehen würde, so benutzen wir der Einfachheit wegen für das Aethyl die auf zwei Volumen sich beziehende Umsetzungsformel C_4H_{10} und erhalten dann für das Monäthylglykol die Formel



Wird das Monäthylglykol mit neuem Aethyljodid erhitzt, so entsteht Diäthylglykol

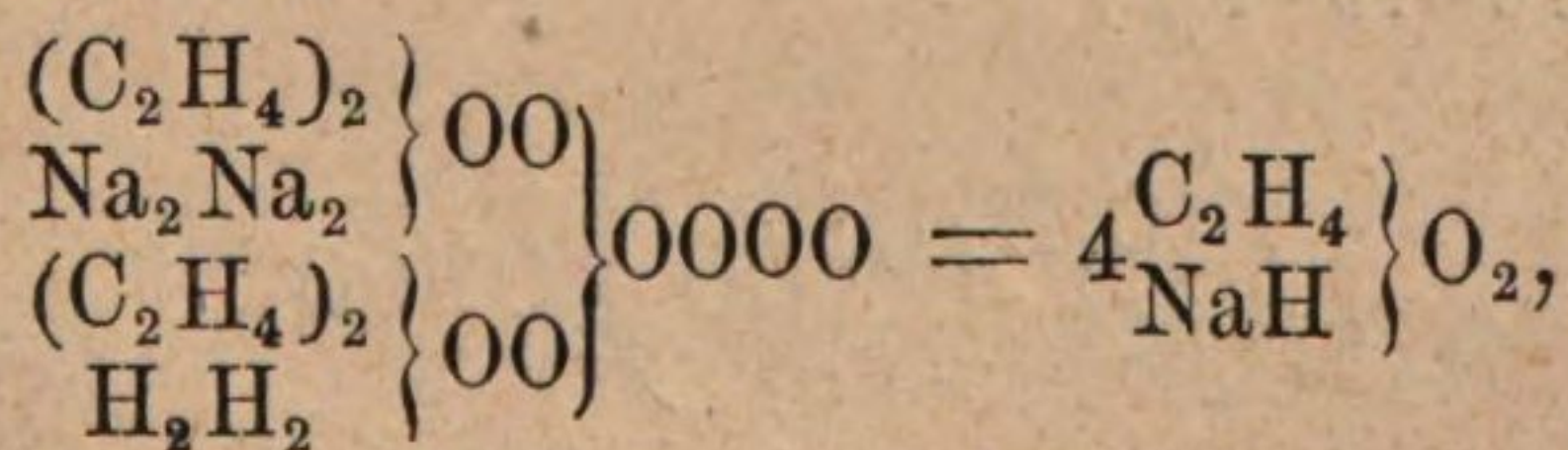


in welchem der typische Wasserstoff in beiden Armen durch Aethyl ersetzt ist. Der typische Wasserstoff kann auch in beiden Armen wie im Methyläthylglykol

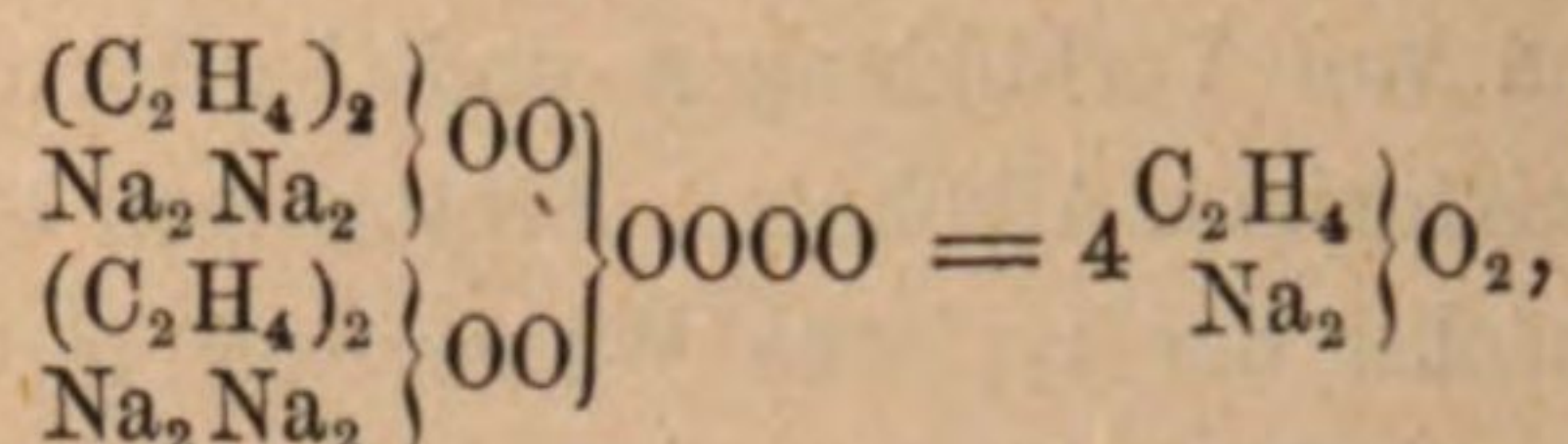


durch verschiedene Alkoholradicale ersetzt sein.

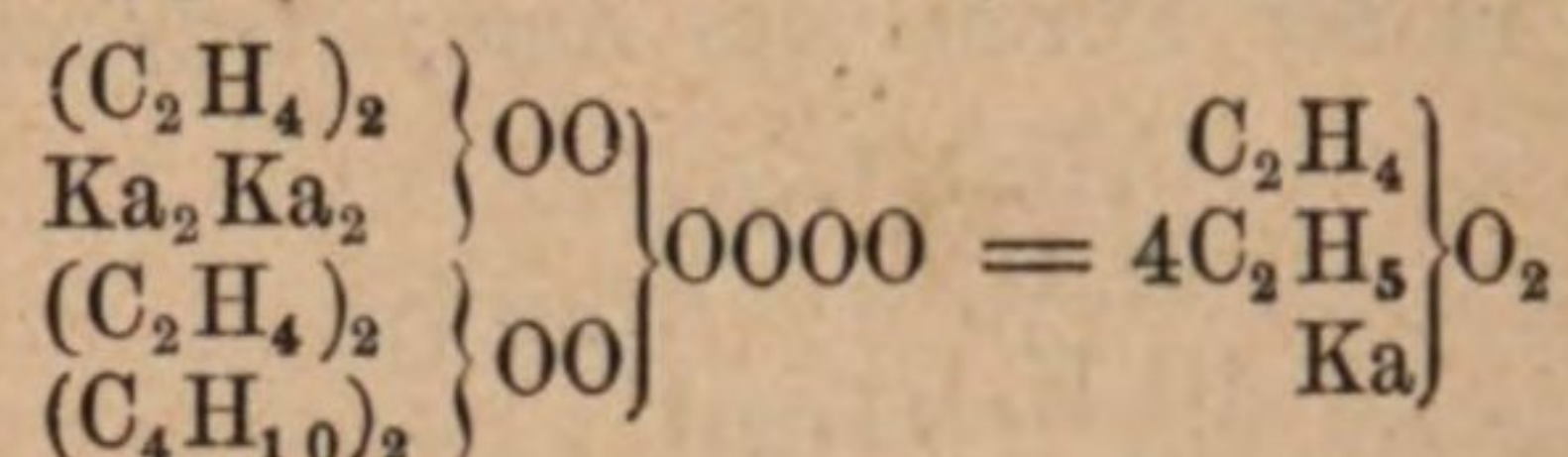
Dasselbe gilt auch von den einwerthigen Metallen. Man kennt Mononatriumglykol,



in welchem die Hälfte des typischen Wasserstoffs und Dinatriumglykol

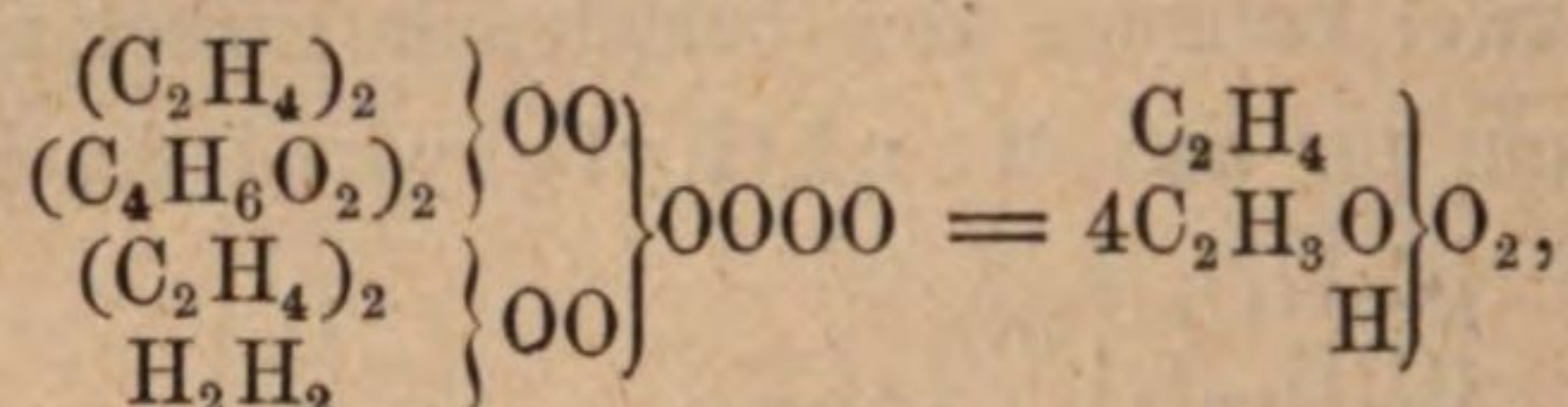


in welchem sämtlicher Wasserstoff durch Natrium ersetzt ist. Oder es kann auch der typische Wasserstoff, wie im Kaliumäthylglykol

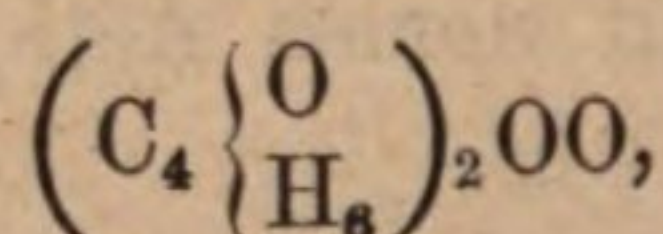


in einem Arme durch ein Metall, im anderen durch ein Alkoholradical vertreten sein.

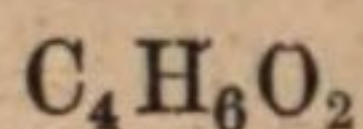
Das Glykol liefert ebenso beim Erhitzen mit Säuren Aetherarten, indem der typische Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt wird, z. B. Monacetylglykol



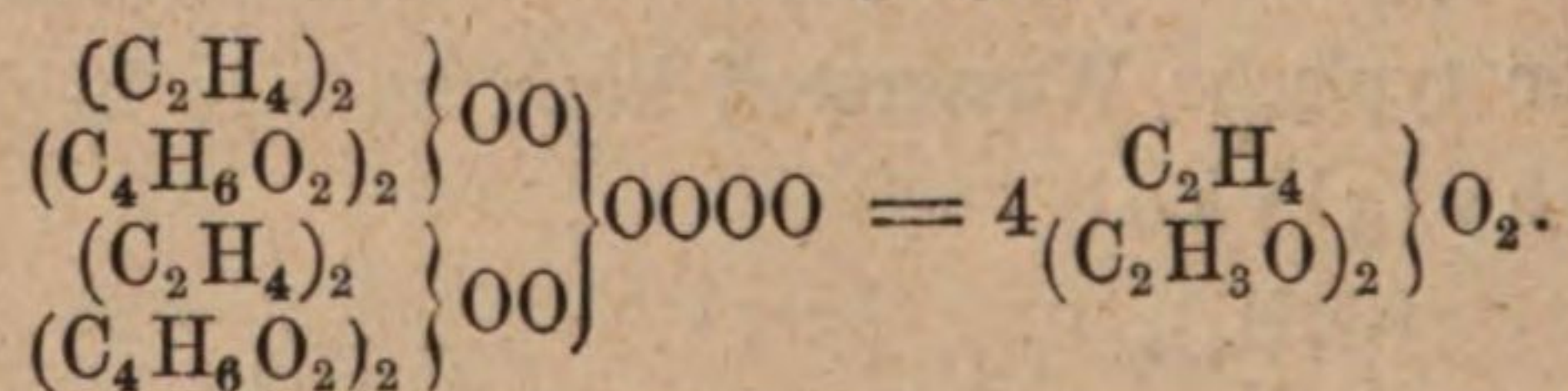
in dessen Formel wir, statt der vollständig entwickelten Formel des Acetyls



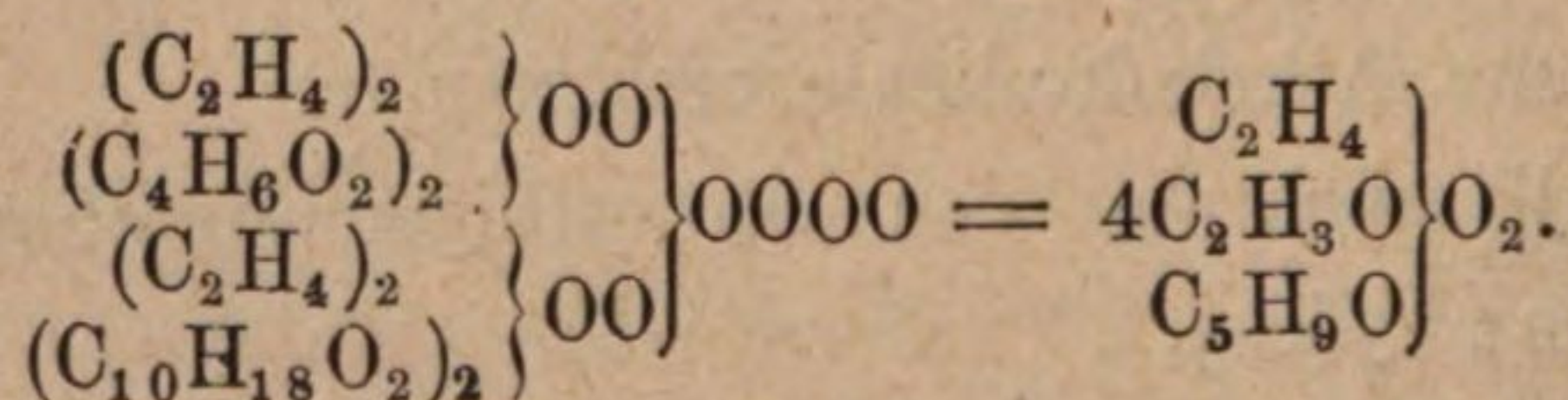
die auf 2 Volumen sich beziehende Umsetzungsformel



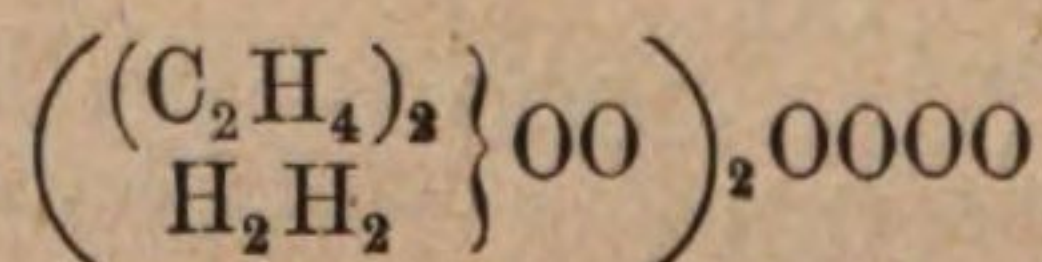
eingeführt haben. Beim Behandeln des Äthylenbromids mit essigsaurem Silber entsteht das Diacetylglykol



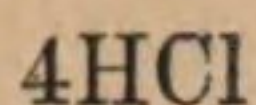
Beim Erhitzen des Monacetylglykols mit Valeriansäure entsteht ein gemischter Aether, das Acetylvalerylglykol



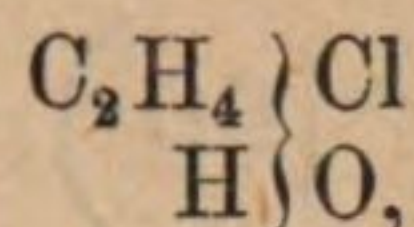
Wird Glykol



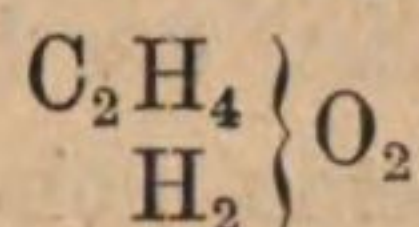
mit Salzsäure



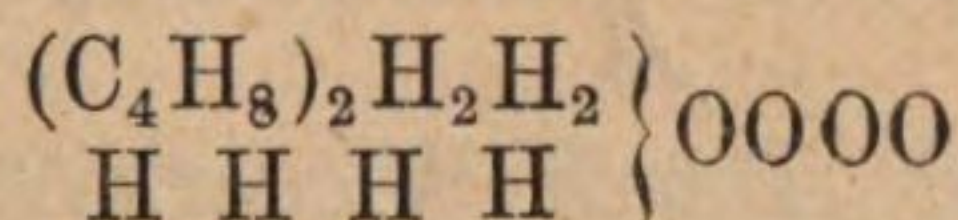
erhitzt, so entsteht Aethylenchlorhydrat. Die Typentheorie gab dieser Verbindung die Formel



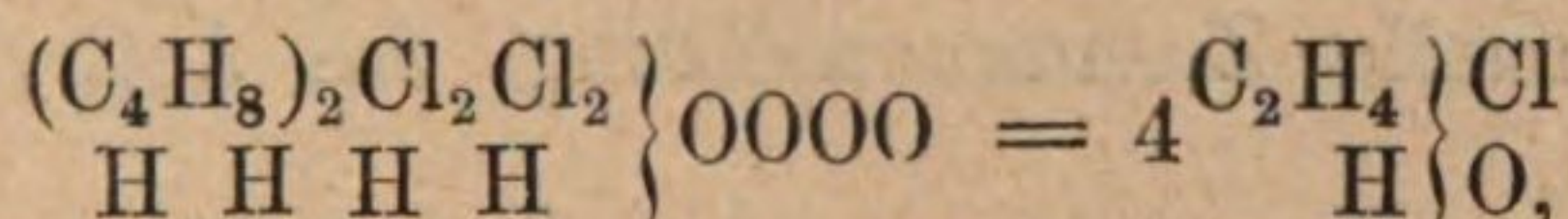
welche mit der Formel des Aethylenglykol



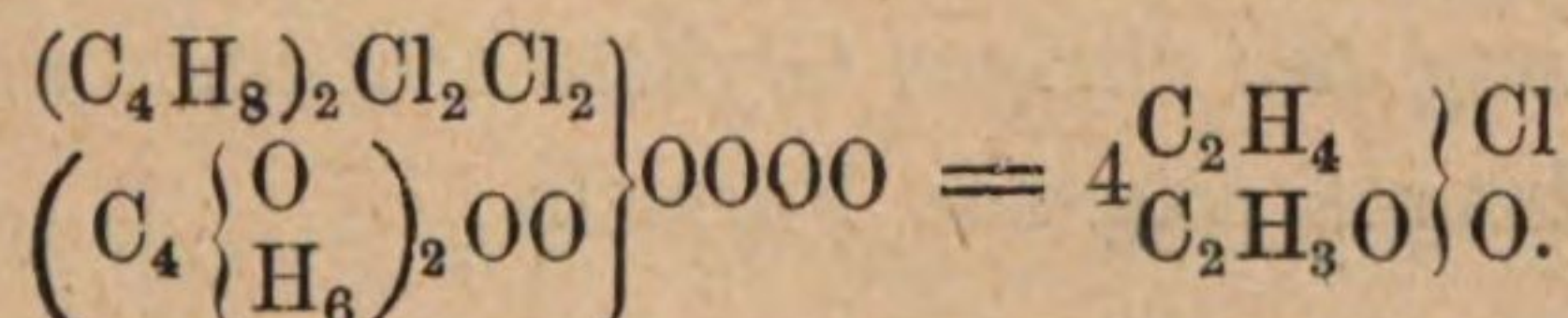
verglichen erkennen lässt, dass eine Rückbildung eingetreten ist und dass das Aethylenchlorhydrat als eine einbasische Verbindung nach dem Alkoholtypus gebildet ist. In der That erhalten wir die Zusammensetzung des Aethylenchlorhydrats, wenn wir in der Formel des Aethylalkohols



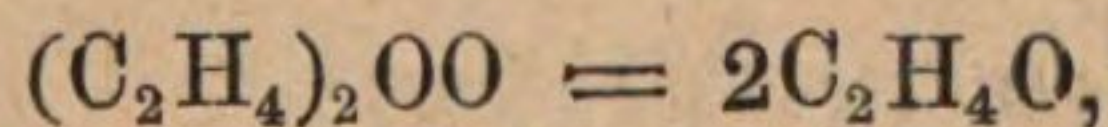
den extraradicalen Wasserstoff des Aethyls durch Chlor ersetzen; wir erhalten dann die Formel



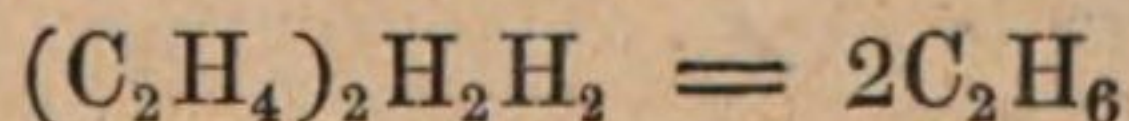
welche die einbasische Natur dieser Verbindung erkennen lässt; der typische Wasserstoff dieser Verbindung kann durch ein Säureradical ersetzt werden, z. B. durch Acetyl, wie im Glykolacetylchlorid,



Das Aethylenchlorhydrat wird von Kali leicht zersetzt unter Bildung von Aethylenoxyd

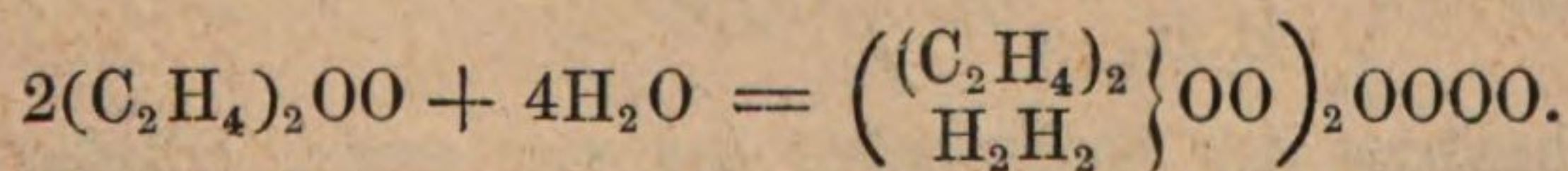


dessen Formel erkennen lässt, dass die Zusammensetzung des Aethylenoxyds sich vom Aethylenwasserstoff



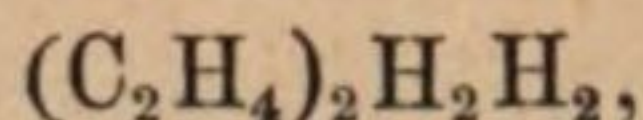
ableiten lässt, wenn man in diesem den extraradicalen Wasserstoff durch eine chemisch äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt.

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit Wasser und erzeugt so Glykol

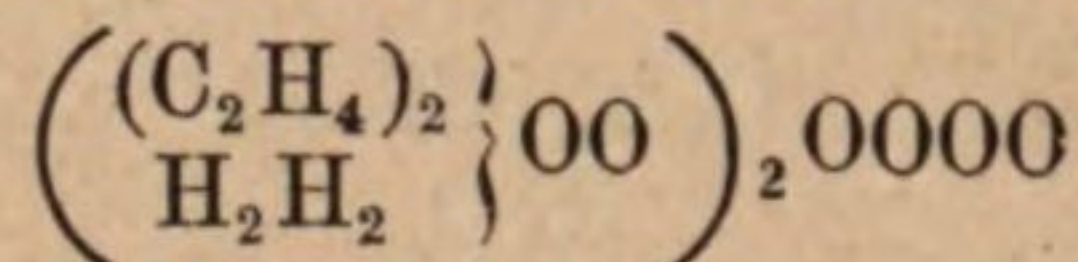


Dieser Vorgang entspricht vollständig unserer Theorie. Die verschie-

denen Radicale der beiden Verbindungen verbinden sich mit einander und bilden Aethylenwasserstoff

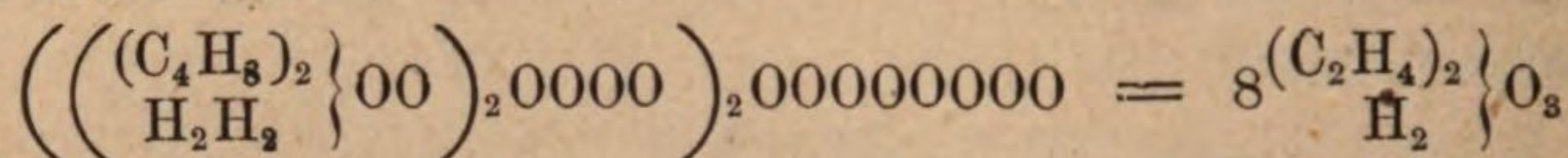


welcher durch den vorhandenen Sauerstoff zweimal oxydirt Glykol



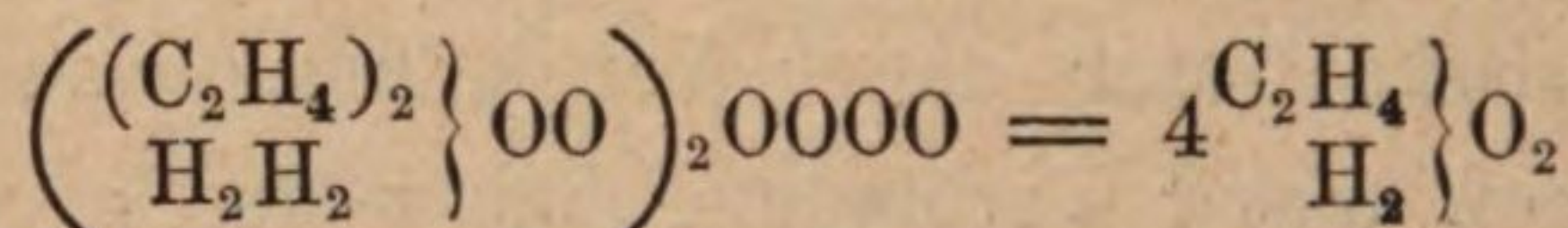
liefert.

Derselbe Vorgang tritt ein bei der Einwirkung des Aethylenoxyds auf Aethylenglykol. Es tritt eine höhere Condensation des in den beiden Verbindungen enthaltenen Kohlenwasserstoffs sowie eine nochmalige Oxydation durch den Sauerstoff ein. Das Resultat der Wechselwirkung ist das Diäthylenglykol, dessen Zusammensetzung daher durch die Formel



ausgedrückt werden kann. Durch Wiederholung desselben Vorganges entstehen die höheren Polyäthylenglykole, von welchen die vollständige Reihe bis zum Hexäthylenglykol dargestellt ist.

Ist die rationelle Zusammensetzung des Aethylenglykols durch die Formel

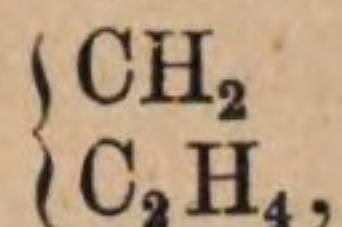


in richtiger Weise dargestellt, so können wir nach der Analogie auf die Zusammensetzung der übrigen Glykole schliessen und erhalten dann für diese Verbindungen folgende Formeln:

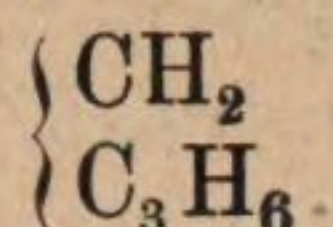
		Siedpunkt
Aethylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_2H_4)_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	197,6°
Propylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_3H_6)_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	188
Butylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_4H_8)_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	183
Amylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_5H_{10})_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	177
Hexylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_6H_{12})_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	207
Octylenglykol	$\left(\begin{matrix} (C_8H_{16})_2 \\ H_2H_2 \end{matrix} \right\} OO \right)_2 OOOO$	237

Die Abnahme der Siedepunkte der vier ersten Glieder mit steigendem Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch die Zusammensetzung des

in den Glykolen enthaltenen Kohlenwasserstoffs; so kann in dem Propylenglykol möglicherweise Isopropylen

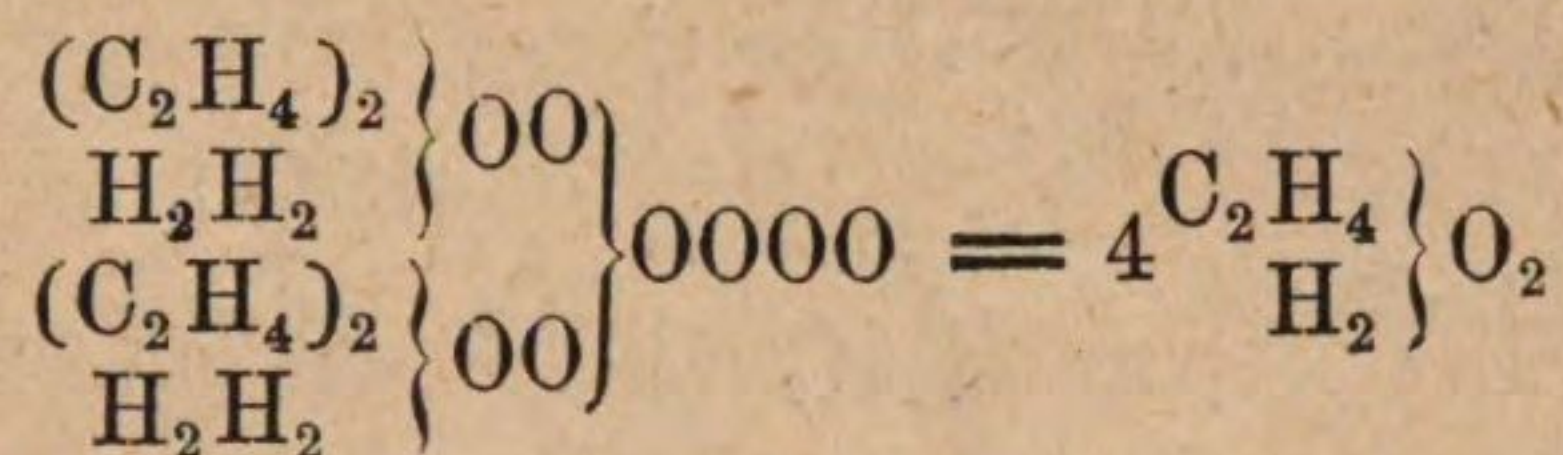


in dem Butylenglykol Isobutylen

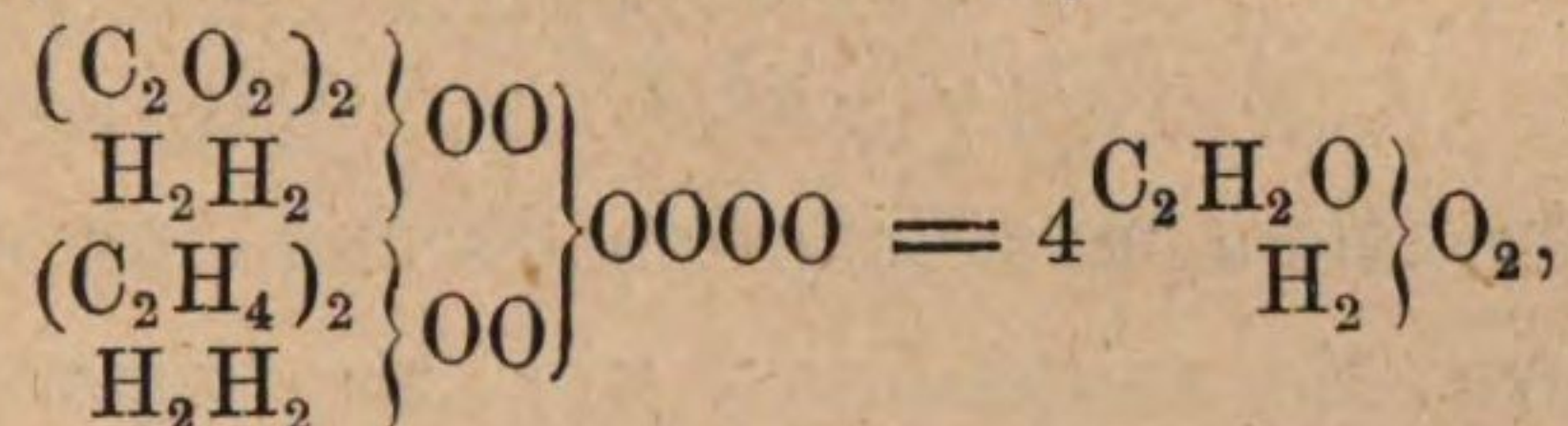


enthalten sein, und dadurch das Sinken der Siedetemperatur bewirkt werden.

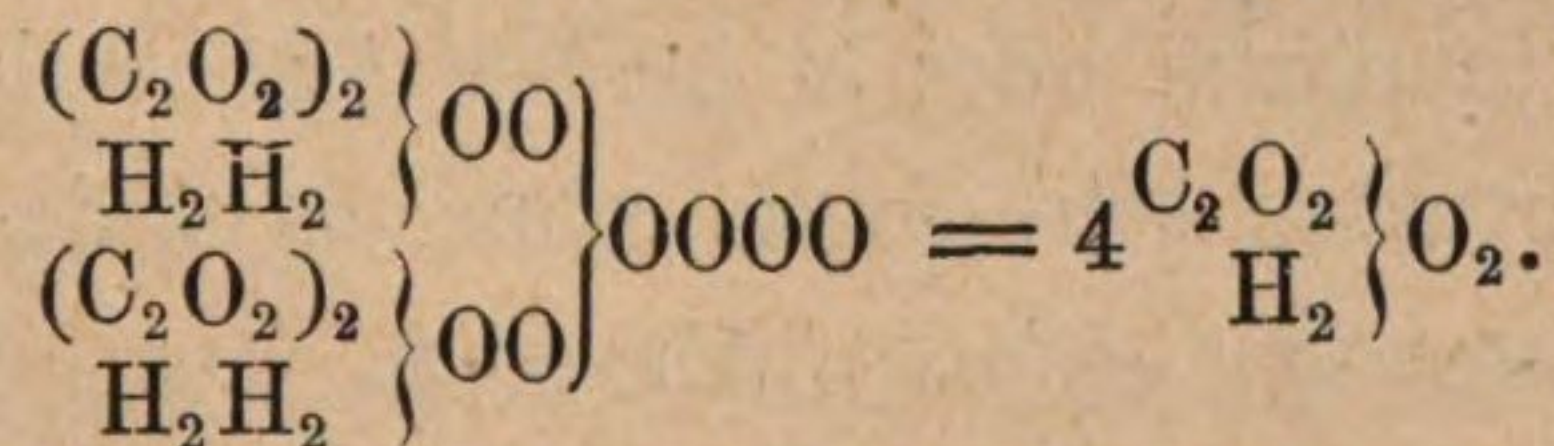
Von den Glykolen leiten sich zwei Reihen theils einbasischer, theils zweibasischer Säuren ab. Wird in einem Arme des Aethylenglykols



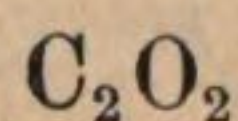
der Wasserstoff des Radicals durch eine chemisch äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt, so erhält man die Glykolsäure



findet diese Substitution in beiden Armen statt, so entsteht Oxalsäure

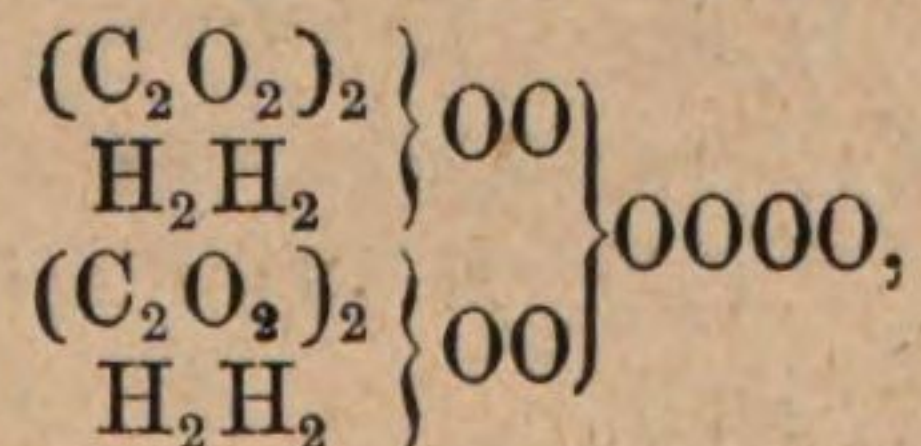


Aus der Formel der Glykolsäure ist der einbasische Charakter derselben leicht zu erkennen. Die eine Hälfte des typischen Wasserstoffs ist noch in näherer Verbindung mit dem Kohlenwasserstoff und verhält sich daher wie der typische Wasserstoff eines Alkohols, die andere Hälfte ist in Verbindung mit dem sauerstoffhaltigen Radical

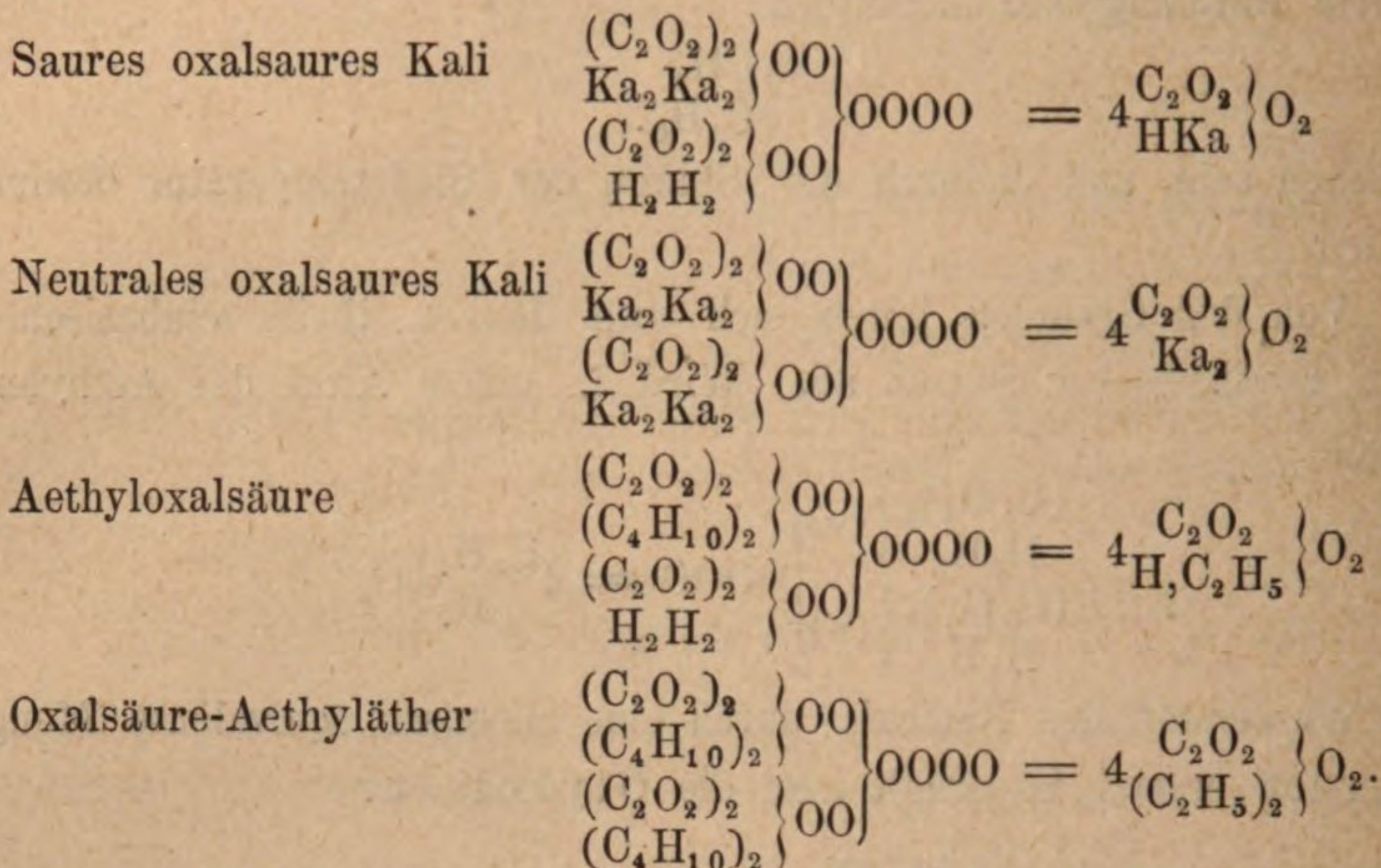


und kann daher wie der typische Wasserstoff einer Säure leicht durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden. Da die Glykolsäure nur in einem Arme die Zusammensetzung einer Säure besitzt, so bildet sie auch nur eine Reihe von Salzen und ist daher einbasisch.

In derselben Weise erkennt man aus der Formel der Oxalsäure



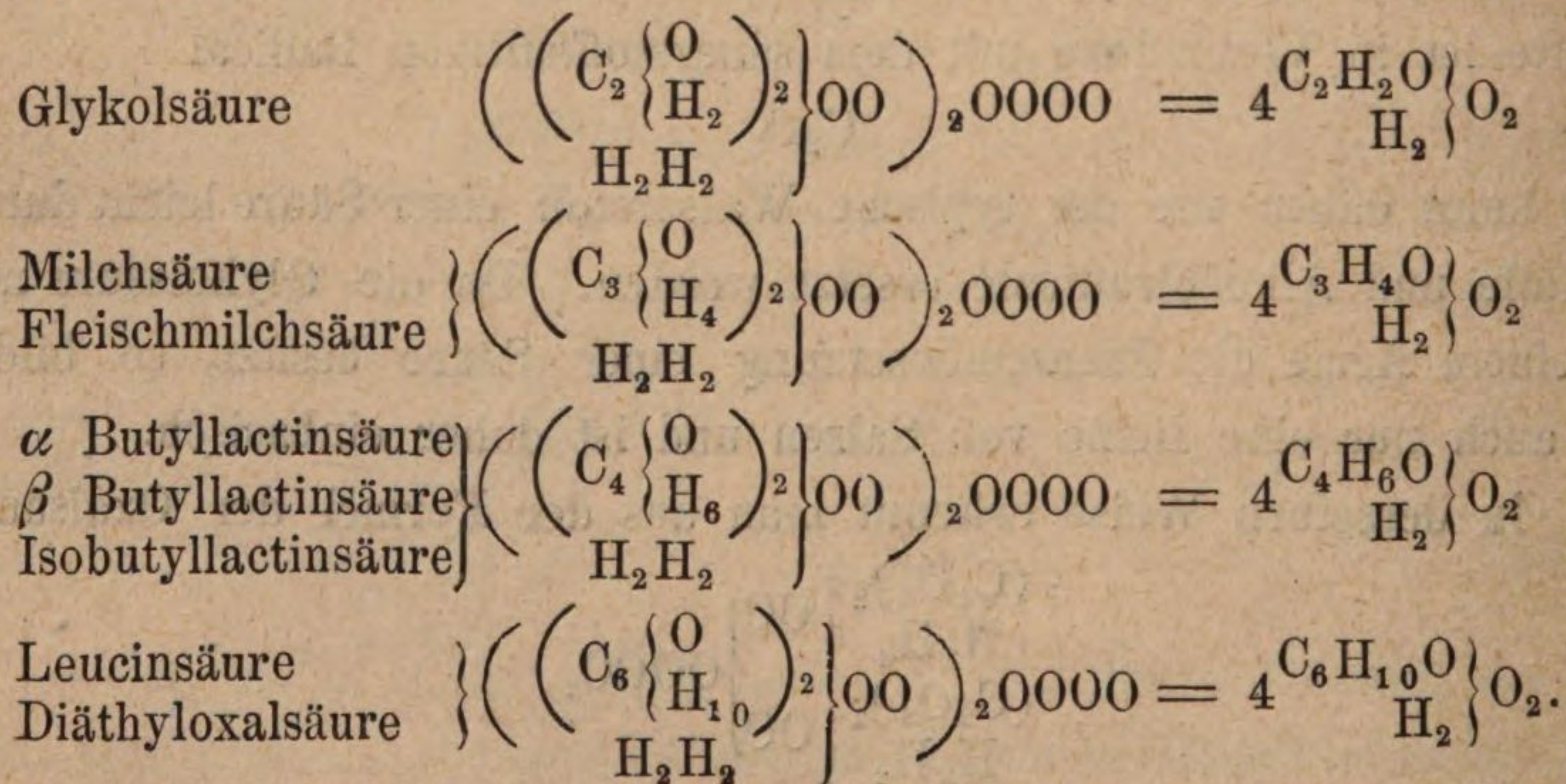
dass sie, je nachdem ob der typische Wasserstoff in einem oder in beiden Armen durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzt ist, zwei Reihen von Verbindungen geben kann. Die Oxalsäure ist daher zweibasisch. Man kennt z. B.



Diese Formeln geben uns eine Erklärung für die zweibasische Natur der Oxalsäure, sie zeigen uns wie die Eigenschaft derselben, zwei Reihen von Verbindungen zu bilden, darauf beruht, dass der typische Wasserstoff in einem oder in beiden Armen durch Metalle oder Alkoholradicale vertreten sein kann, ohne dass deshalb irgend eine atomistische Voraussetzung erforderlich wäre.

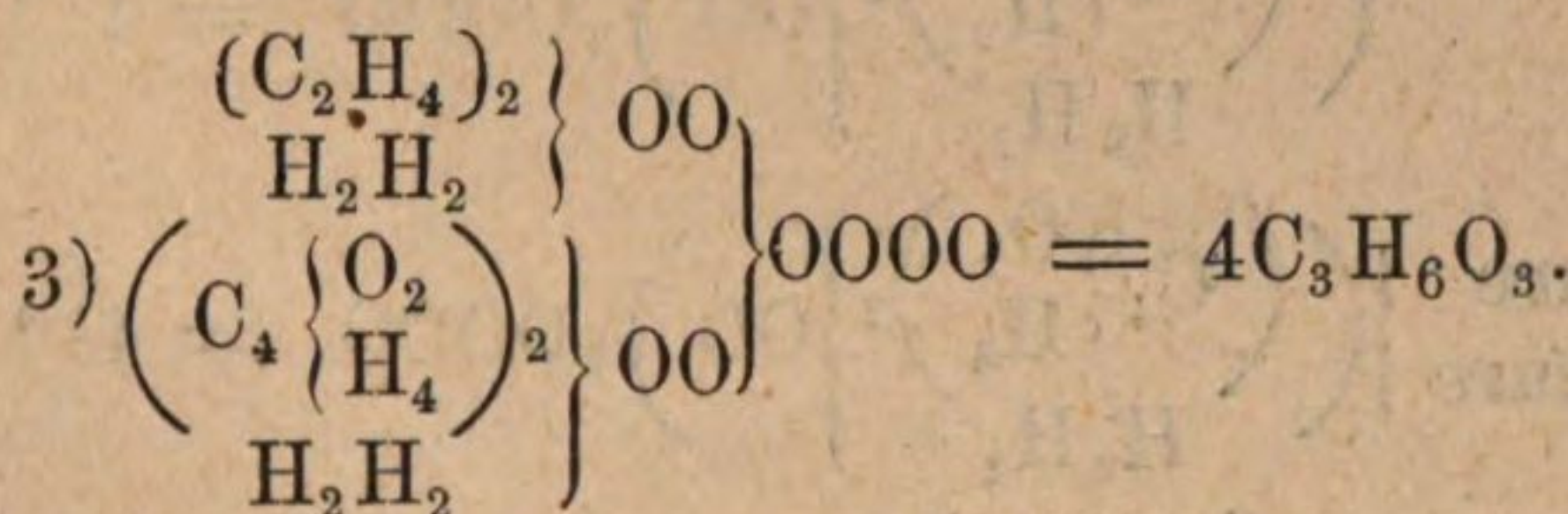
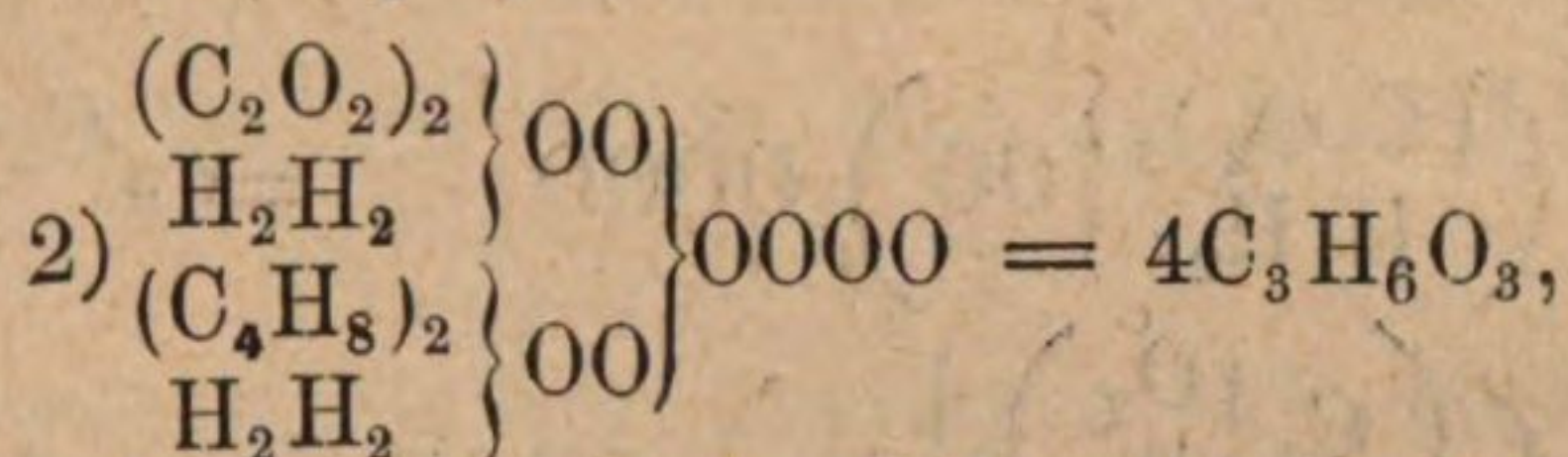
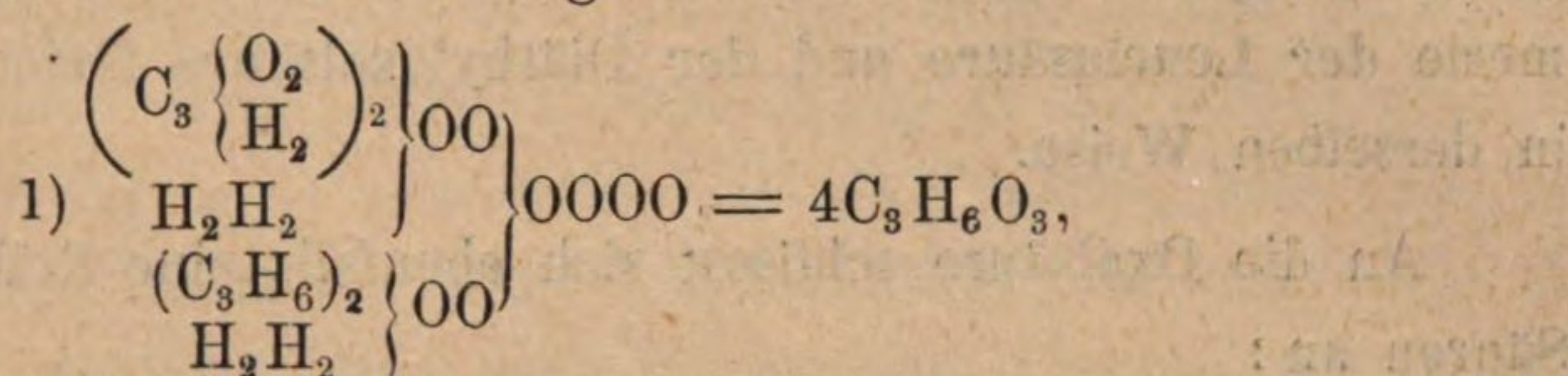
An die Glykolsäure und Oxalsäure schliessen sich weitere Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte an, deren Zusammensetzung durch ähnliche Formeln dargestellt werden kann.

Zu der Reihe der Glykolsäure gehören



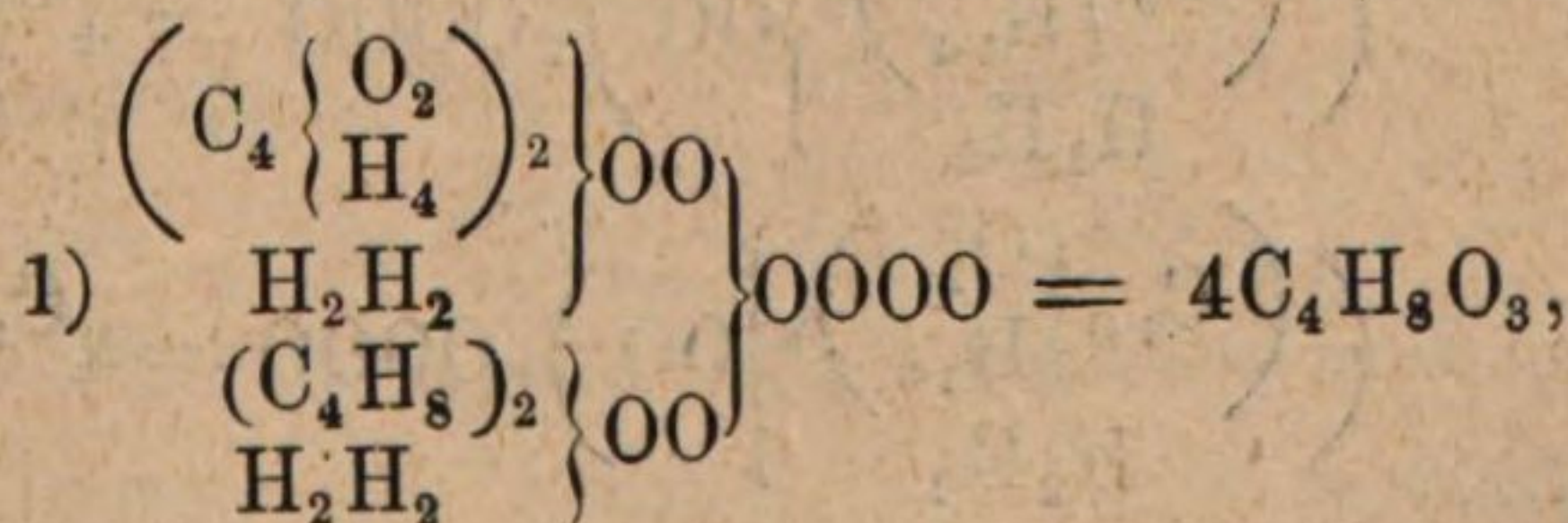
Was die bei diesen Säuren vorkommenden Isomerien anbetrifft, so erkennen wir leicht, dass nur eine Glykolsäure möglich ist, weil der Kohlenwasserstoff C_2H_4 des Glykols, aus dem sie durch Oxydation entsteht, keine verschiedene Zusammensetzung haben kann.

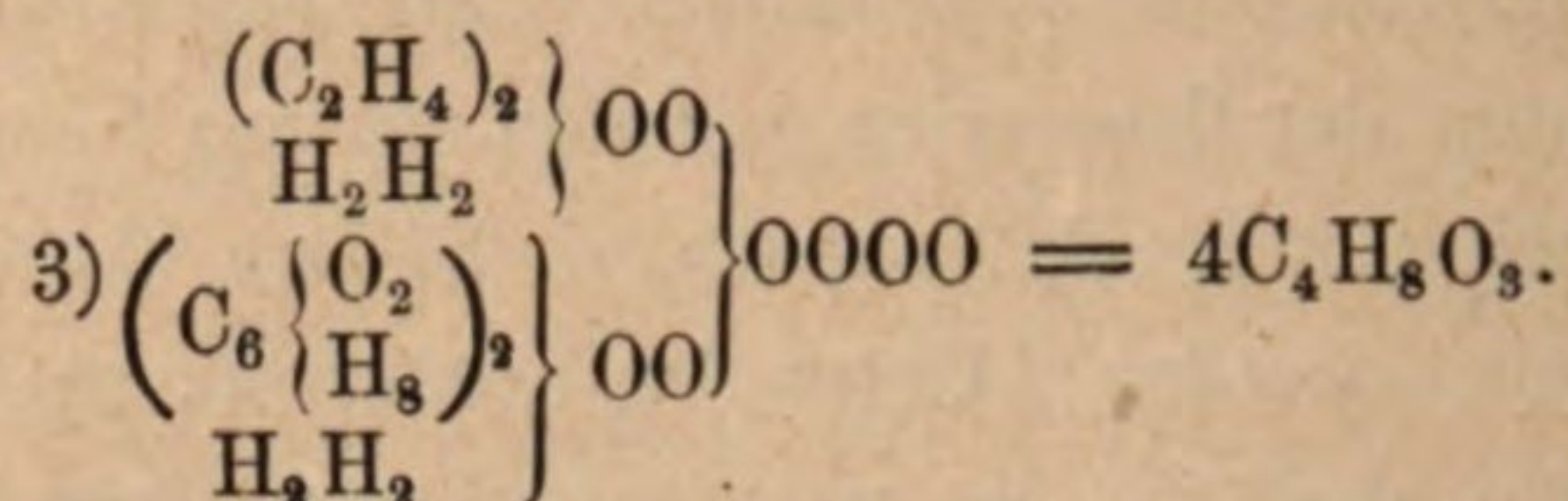
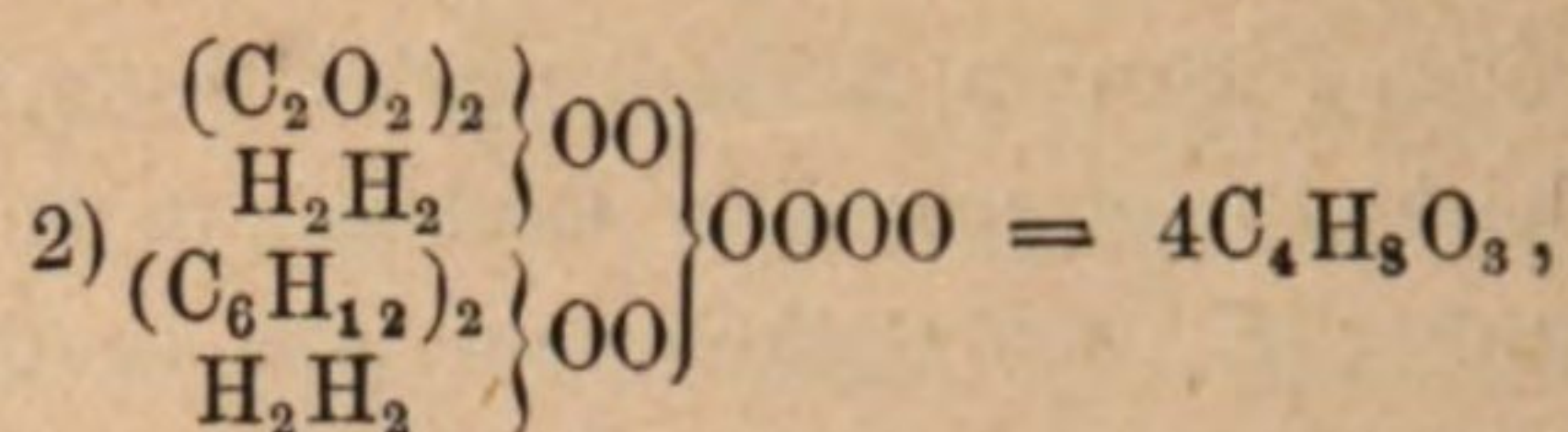
Zur Erklärung der Isomerien bei den übrigen Säuren müssen ihre Formeln noch weiter aufgelöst werden, d. h. ihre Arme getrennt von einander geschrieben werden. Unter der Voraussetzung, dass der innere Bau dieser Säuren dadurch ein unsymmetrischer sein kann, dass die beiden Arme in verschiedener Weise zusammengesetzt sein können und durch eine verschiedene Vertheilung des Sauerstoffs in beiden Armen lassen sich zunächst theoretisch folgende Milchsäuren vorhersehen:



Die Gährungsmilchsäure zerfällt, wenn man sie mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt, in Essigsäure und Ameisensäure. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass in ihr zwei verschiedene Radicale enthalten sind und dass ihr innerer Bau unsymmetrisch ist. Ihr entspricht also eine der beiden letzten Formeln, von welchen der Uebergang zur Ameisensäure und Essigsäure leicht erklärlich ist. Die Fleischmilchsäure liefert unter denselben Umständen die zur Oxalsäurereihe gehörige Malonsäure; ihr innerer Bau muss ein symmetrischer sein und ihr entspricht daher nur die erste Formel.

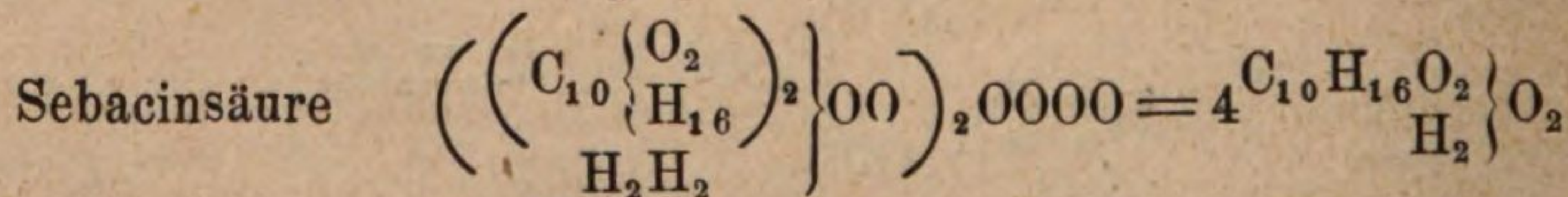
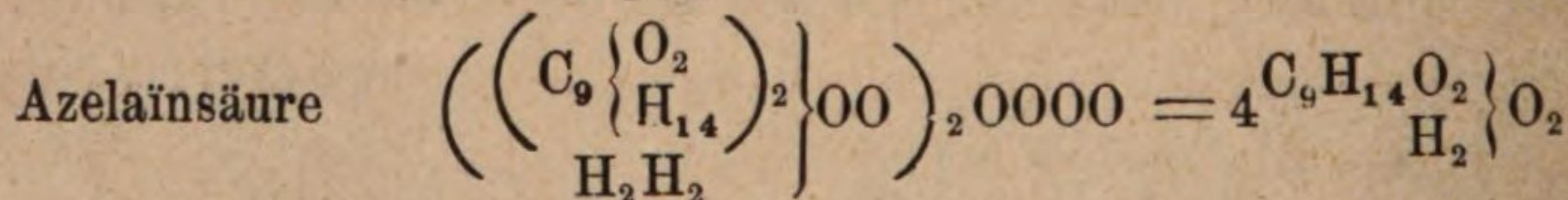
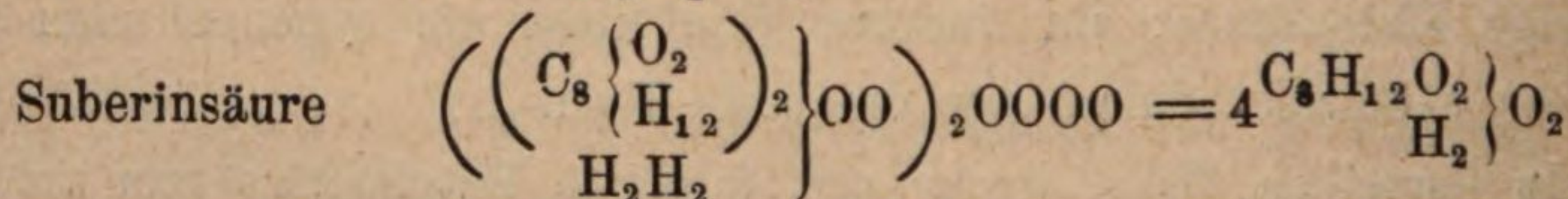
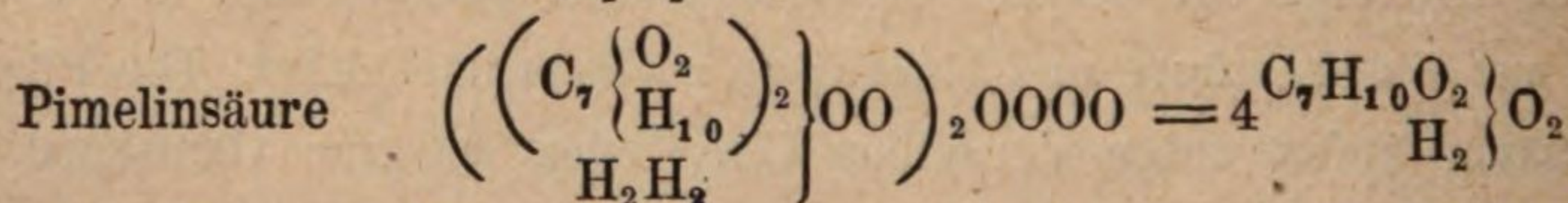
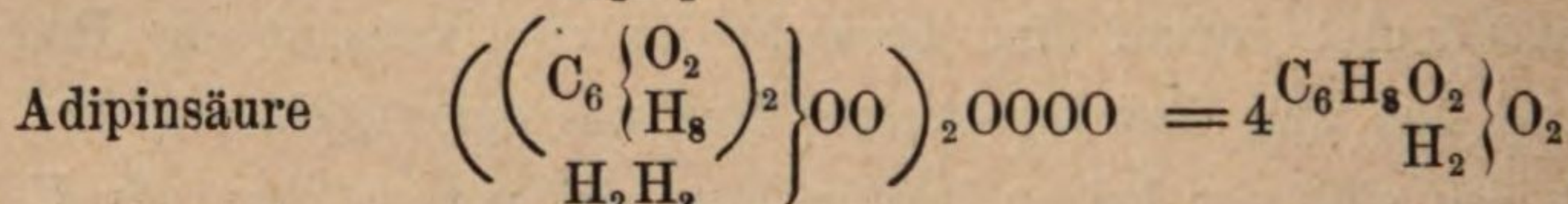
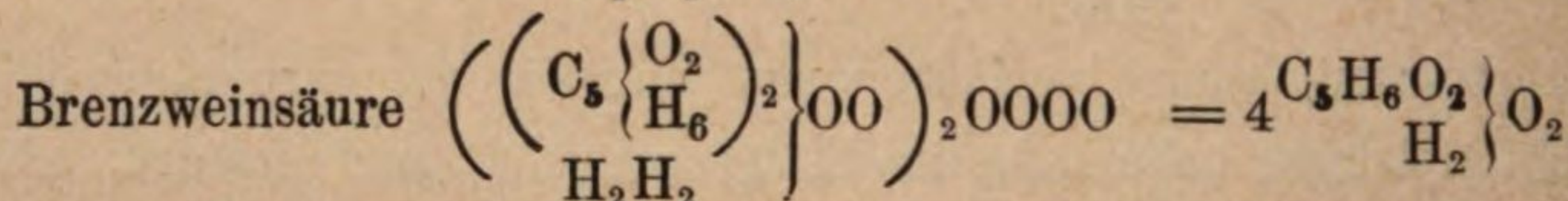
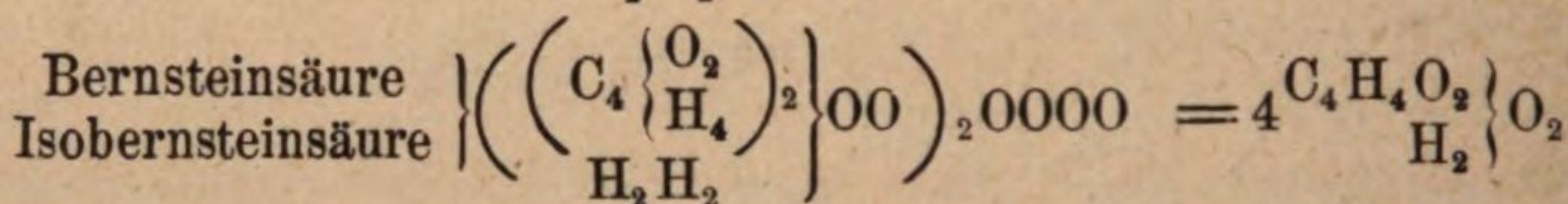
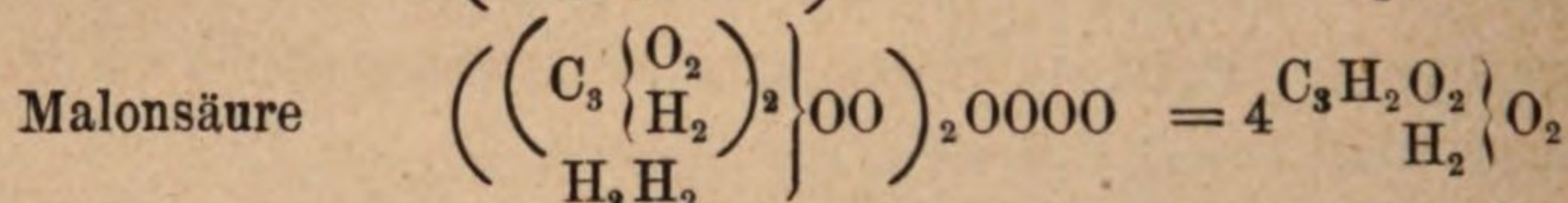
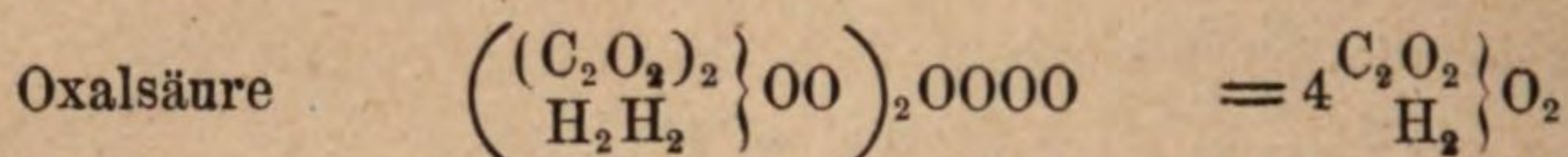
In derselben Weise lassen sich folgende Butyllactinsäuren vorhersehen:

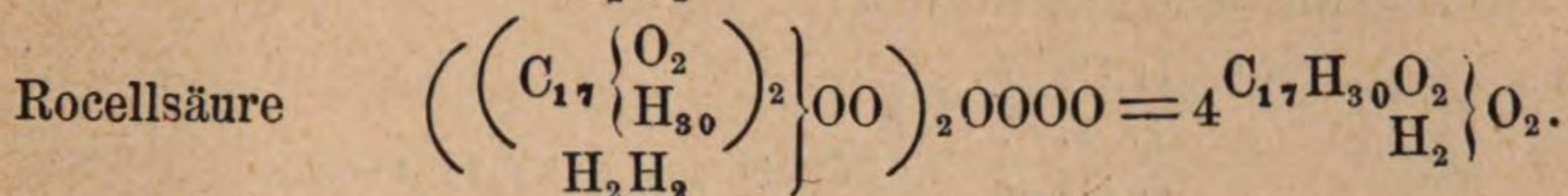
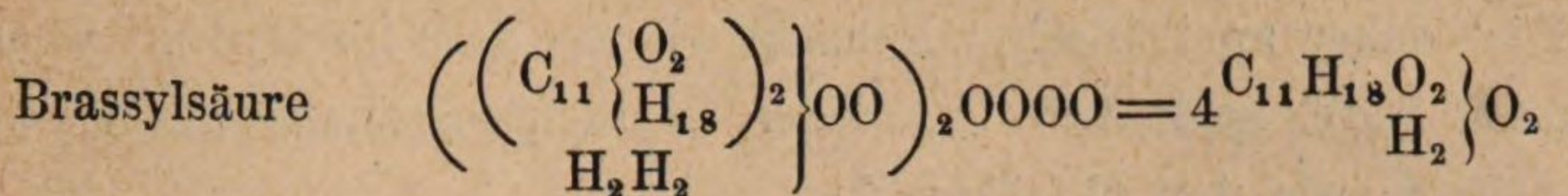




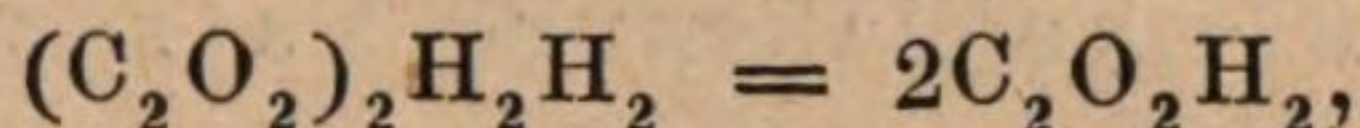
Es sind auch in der That bis jetzt nur drei verschiedene Butyllactinsäuren bekannt, obgleich durch weitere Auflösung des Kohlenwasserstoffs C_6H_{12} noch weitere Isomerien als möglich erscheinen. Die Isomerie der Leucinsäure und der Diäthylloxalsäure findet ihre Erklärung in derselben Weise.

An die Oxalsäure schliesst sich ebenfalls eine Reihe zweibasischer Säuren an:

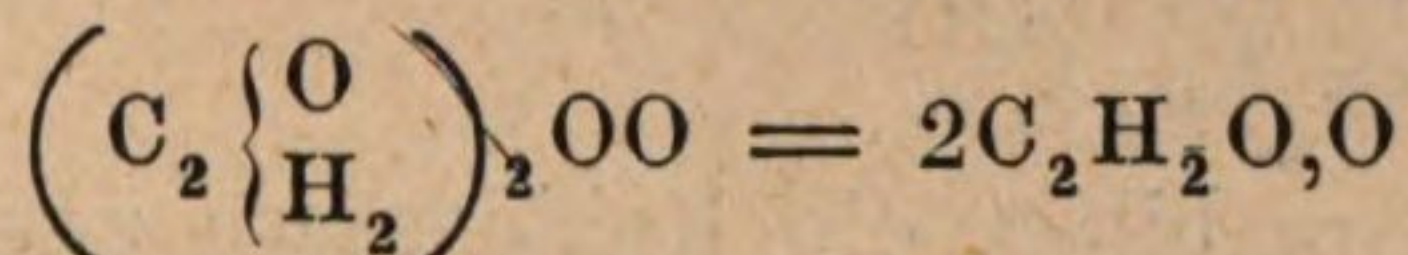




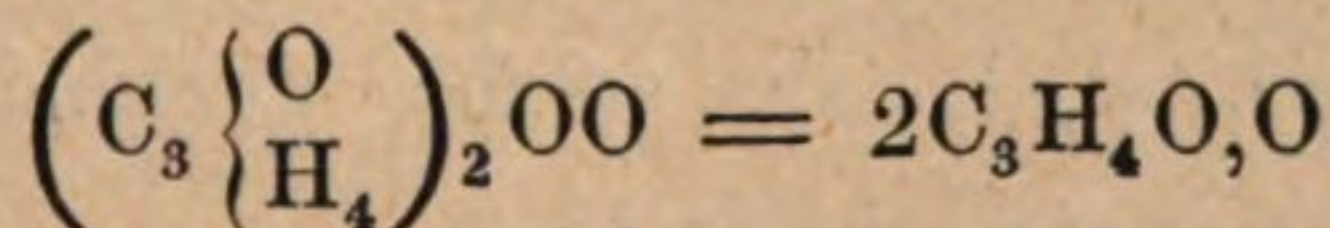
Da unter diesen Säuren keine weiteren Isomerien bekannt sind, als die der Bernsteinsäuren und der Isobernsteinsäure, deren Verschiedenheit ihre Erklärung in derselben Weise findet, wie diejenige der Verbindungen aus der Glykolsäurereihe, so liegt keine Veranlassung vor die obigen Formeln noch weiter aufzulösen. — Zu erwähnen wären noch die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure und der Brenzweinsäure, welche durch Addition des Broms an die später noch zu untersuchenden Säuren, Fumarsäure und Maleinsäure, sowie an die isomeren Itacon-, Citracon- und Metaconsäuren entstehen. Wie für die Fettsäuren, so kennt man auch für die zuletzt betrachteten Säuren sowohl Aldehyde als Anhydride, so z. B. das Glyoxal



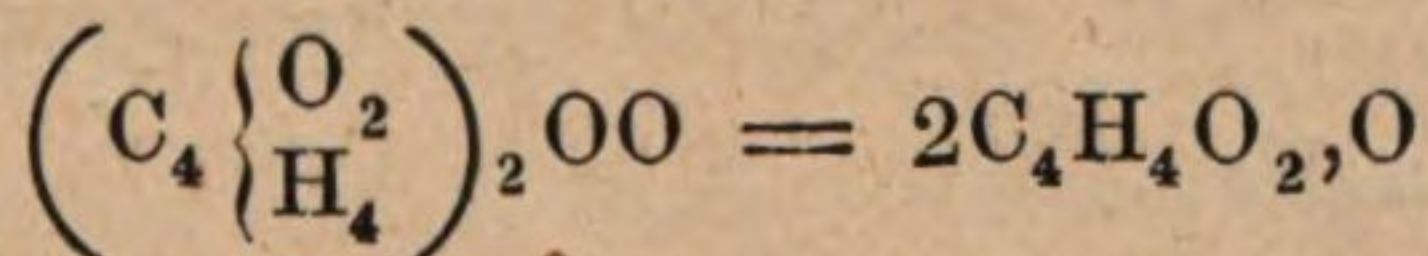
welches als das Aldehyd der Oxalsäure aufgefasst werden kann; ferner das Glykolid



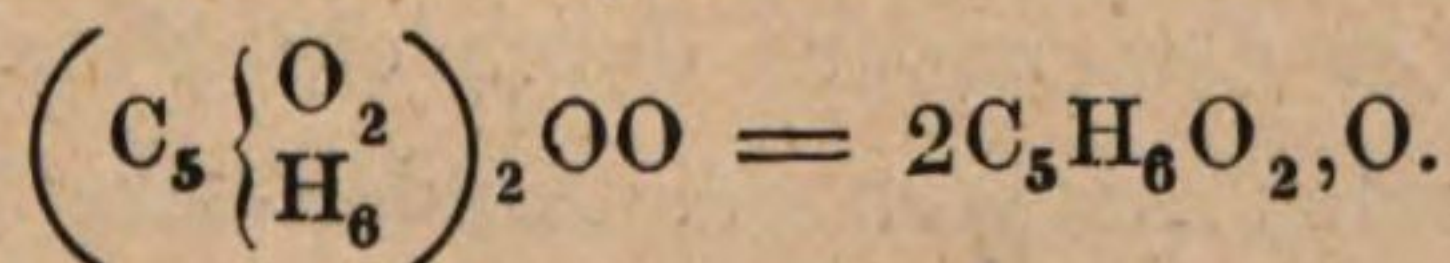
oder das Anhydrid der Glykolsäure und das Lactid



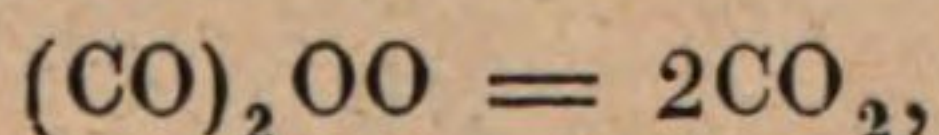
oder das Milchsäureanhydrid. — Aus der Oxalsäurereihe kennt man noch das Bernsteinsäureanhydrid



und das Brenzweinsäureanhydrid

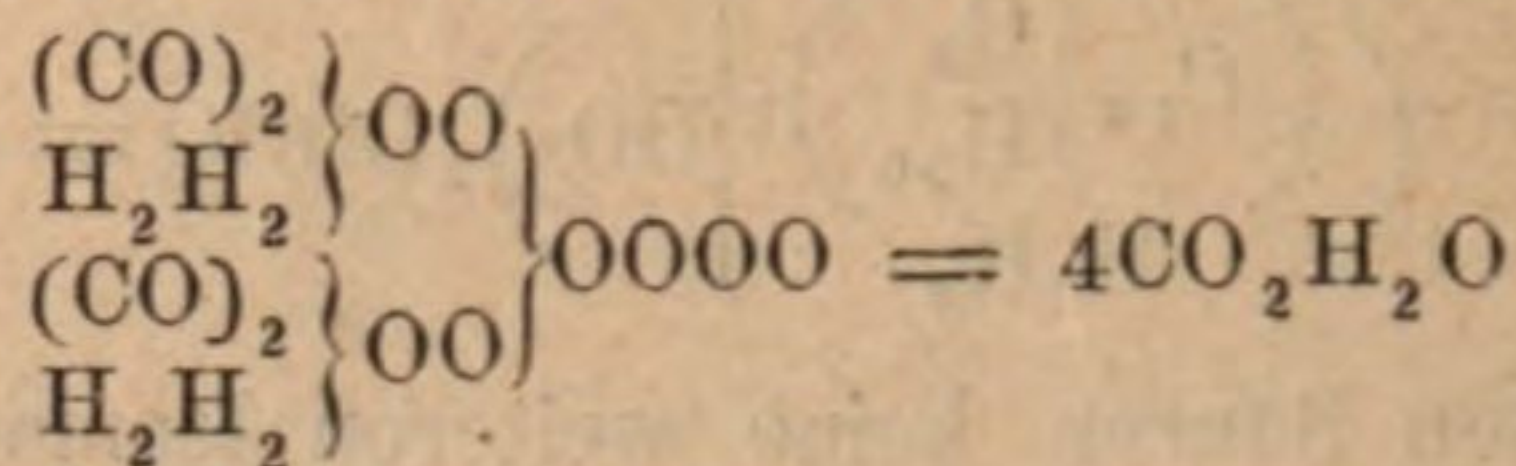


Die Aufstellung der rationellen Formeln für die zweibasischen Säuren gestattet uns auch einen Schluss auf die Constitution der kohlen sauren Salze. Das Hydrat der Kohlensäure ist nicht bekannt, sondern nur das Anhydrid derselben



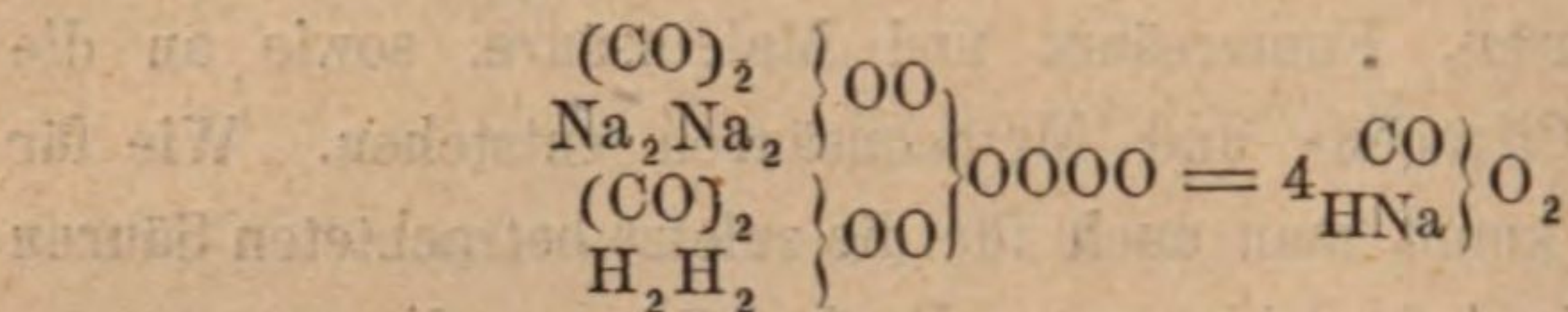
dessen Formel vollständig mit denjenigen der soeben erwähnten Anhydride übereinstimmt. Die Kohlensäure bildet neutrale und saure Salze

und ist daher zweibasisch. Nehmen wir an, dass ihr Hydrat, wenn es bekannt wäre, nach dem Typus der Oxalsäure zusammengesetzt wäre, so müssten wir ihm die Formel

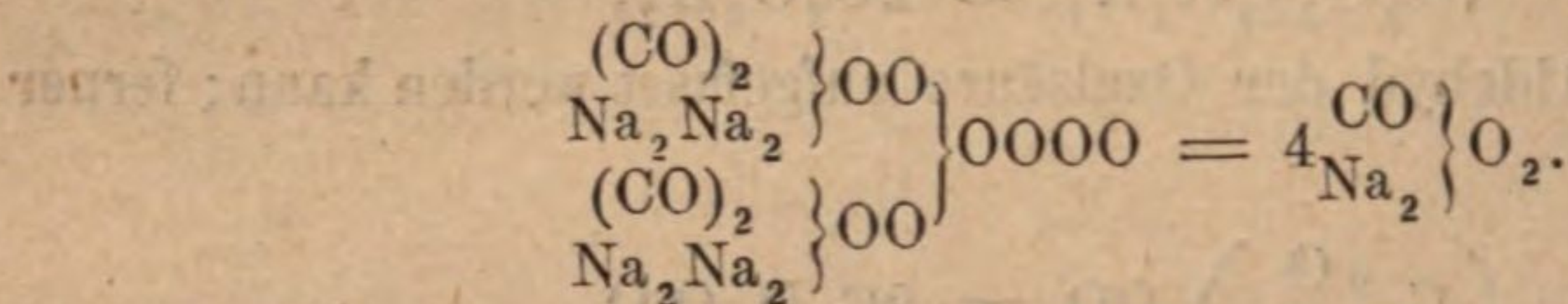


geben. Von dieser Formel leitet sich, je nachdem ob der typische Wasserstoff in einem oder beiden Armen durch Metalle ersetzt wird, die Zusammensetzung sowohl der sauren, wie der neutralen kohlensauren Salze in einfacher Weise ab.

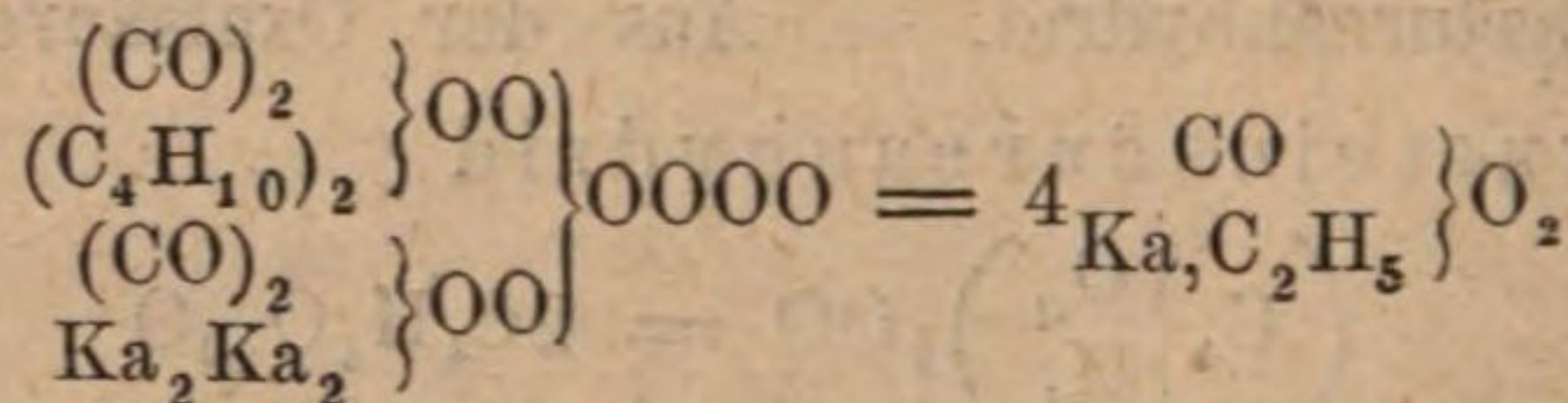
Man erhält dann z. B. für das saure, kohlensaure Natron die Formel



und für das neutrale kohlensaure Natron die Formel

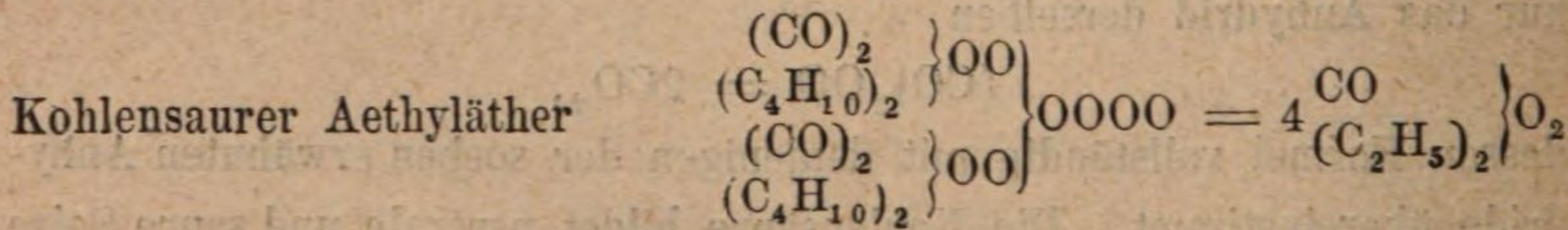
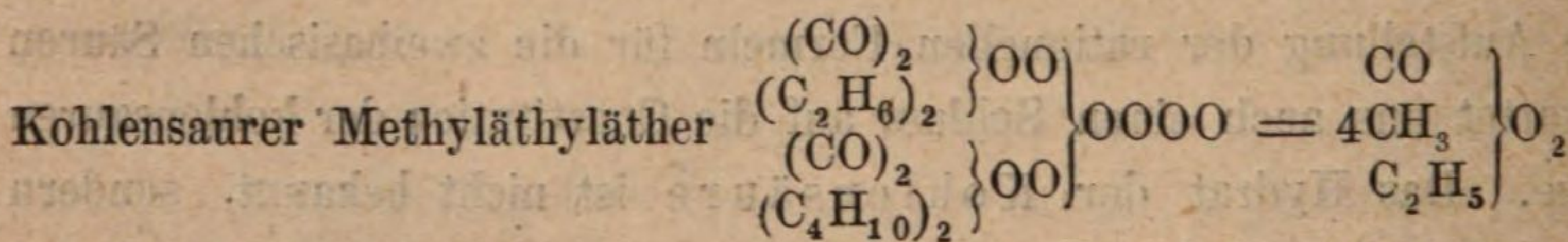


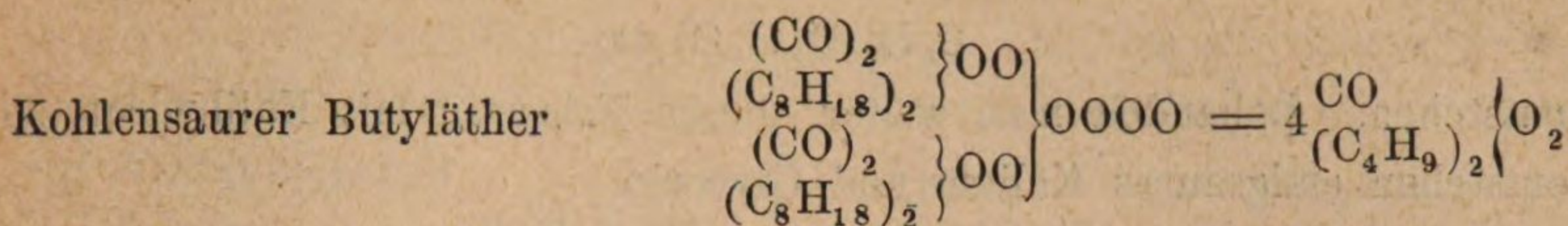
Als zweibasische Säure bildet die Kohlensäure zwei Arten von Aether: die neutralen Aether und die Aethersäuren, welche letztere jedoch nur als Salze bekannt sind, d. h. als solche Verbindungen, bei welchen wie im äthylkohlensauren Kali



der typische Wasserstoff in dem einen Arme der Kohlensäure durch ein Alkoholradical, in dem andern durch ein Metall ersetzt ist.

Von den neutralen Aethern der Kohlensäure kennt man z. B.

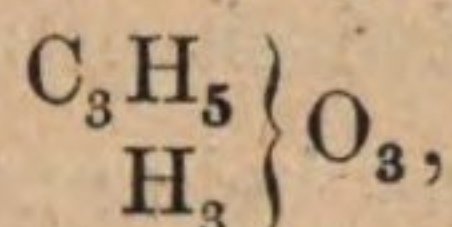




u. s. w. Diese Formeln zeigen deutlich, dass man die Kohlensäure mit vollem Rechte an die Spitze der Oxalsäurereihe stellen darf.

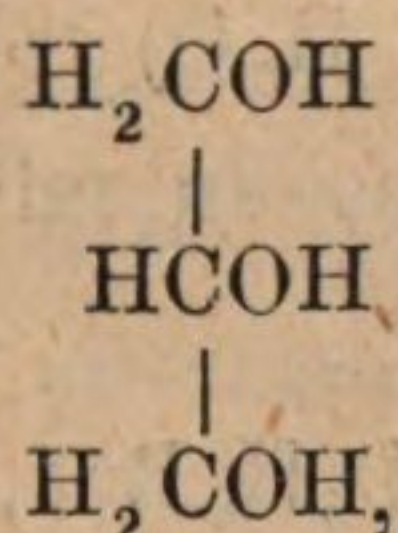
13) Glycerin. An die einsäurigen Alkohole und die zweisäurigen Glykole reihen sich die dreisäurigen Glycerine an, von welchen jedoch das Propylglycerin bis jetzt allein ausführlich untersucht worden ist.

Die Typentheorie gab diesem Glycerin die Formel



indem sie den Kohlenwasserstoff C_3H_5 als ein dreiwertiges Radical betrachtete und durch den typischen Wasserstoff H_3 die dreisäurige Natur der Verbindung anzudeuten suchte.

Die Strukturtheorie schreibt die Formel des Glycerins

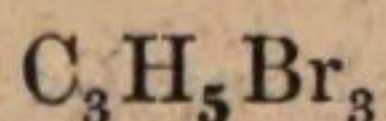


indem sie sich die Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden denkt und an jedes Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe angelagert voraussetzt; der Rest der Verwandtschaftseinheiten soll dann noch durch Wasserstoff gesättigt sein.

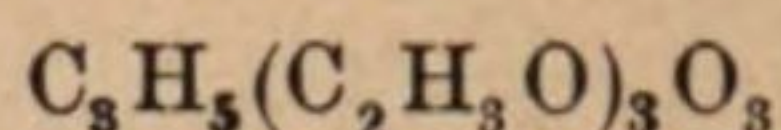
Die Typentheorie gibt aber keine Rechenschaft darüber, warum das Radical C_3H_5 dreiwertig ist und warum die Verbindung einen dreifachen typischen Wasserstoff in sich enthält, während die Formel der Strukturtheorie, wie alle übrigen Formeln derselben, aus der nicht weiter begründeten Voraussetzung einer gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome hervorgeht.

Wir wollen dagegen bei der Aufstellung der rationellen Formel des Glycerins denselben Weg verfolgen, welcher uns bei den Alkoholen und Glykolen zu einem erwünschten Ziele geführt hat, und aus seiner Entstehungsart auf seine innere Constitution schliessen.

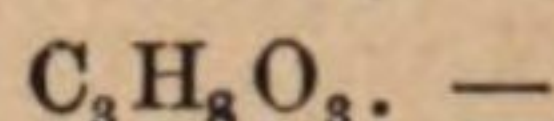
Das Glycerin wird auf die Weise dargestellt, dass man Glycerylbromür



mit essigsaurem Silber behandelt, wobei Bromsilber und Triacetin

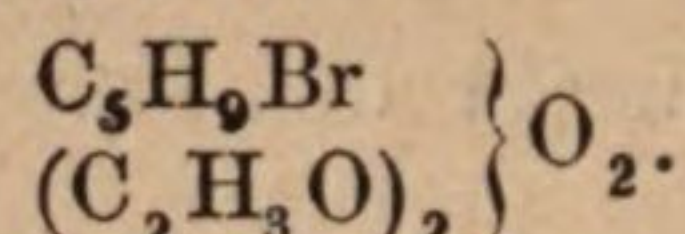


entstehen. Behandelt man weiter dieses Triacetin mit Kalihydrat, so entstehen essigsaures Kalium und Glycerin

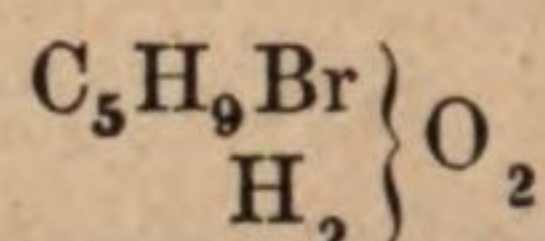


Diese Darstellungsweise des Glycerins ist jedoch zu unserm Zwecke von geringem Nutzen, weil der Sprung von dem Glycerylbromür zu dem Triacetin ein zu grosser ist, als dass wir den innern Vorgang dabei genau erkennen könnten. Es findet sich aber in der Zeitschr. für Chem. Pharm. 1861. 602 eine von *Bauer* ausgeführte Darstellung des Amylglycerins angegeben, die sich Schritt vor Schritt verfolgen lässt, weil ihr Ausgangspunkt und Zwischenstufen Verbindungen sind, deren rationelle Zusammensetzung uns bekannt ist.

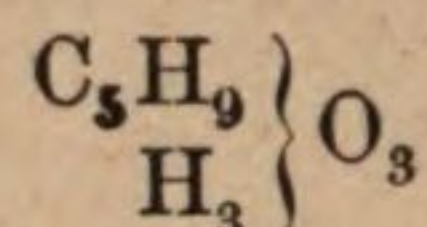
Durch längeres Erhitzen von essigsaurem Silberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Bromamylenbromid erhielt *Bauer* das Diacetat des einfach gebromten Amylglykols



Aus diesem wurde durch Verseifen mit festem Kalihydrat das Monobromamylglykol

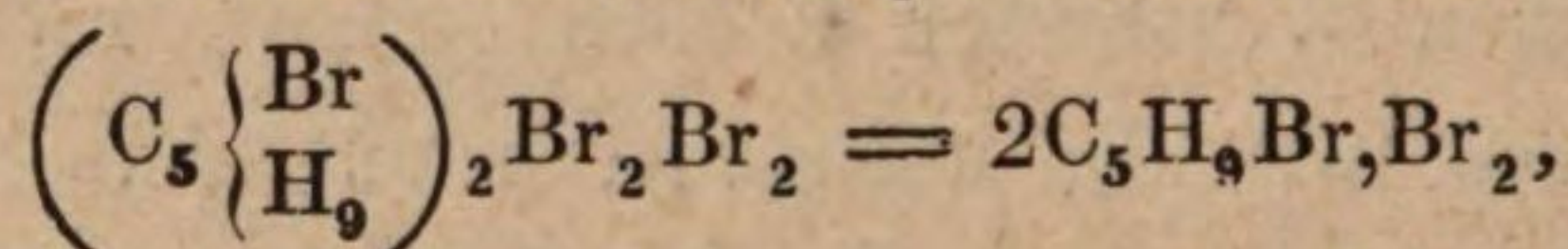


erhalten und durch weitere Behandlung mit Kalihydrat in ätherischer Lösung Amylglycerin

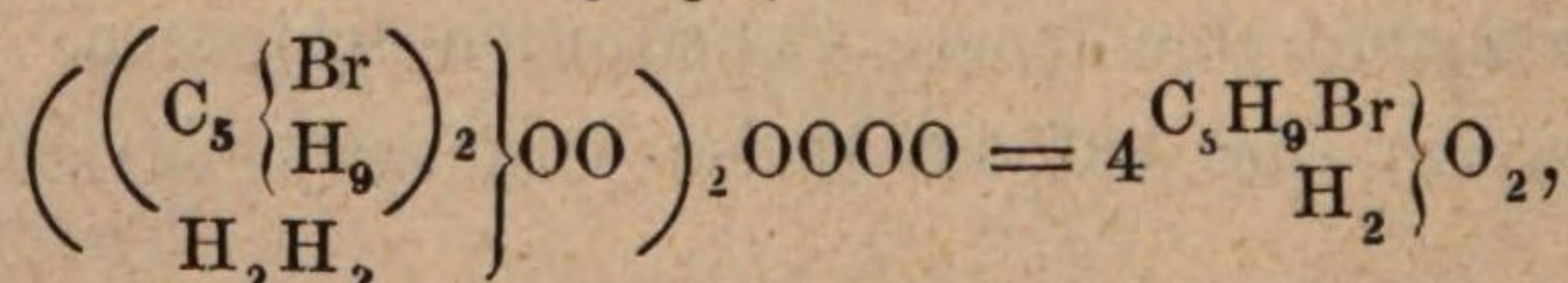


dargestellt. —

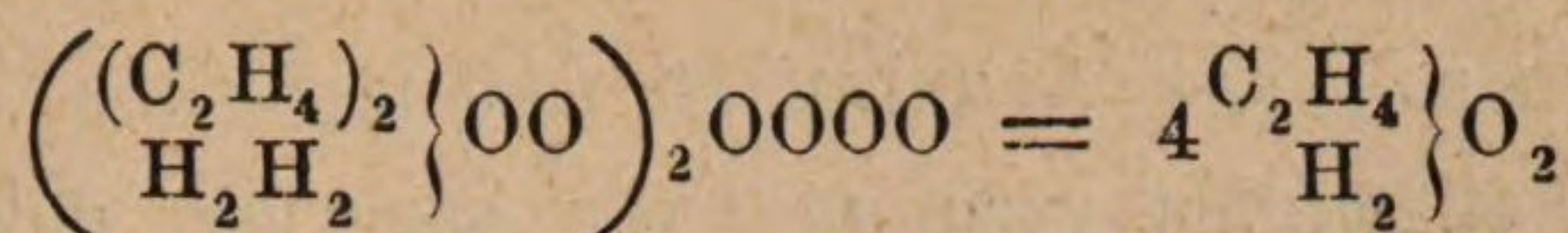
Nun ist uns aber das Bromamylenbromid



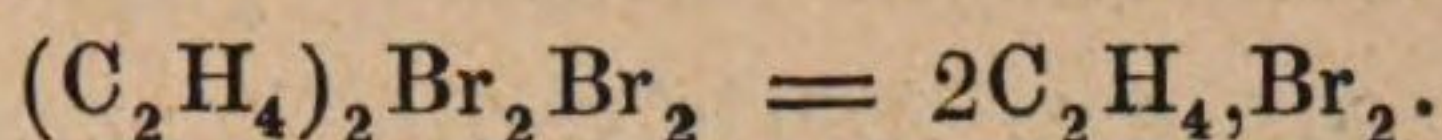
welches als Ausgangspunkt bei der Darstellung des Amylglycerins dient, seiner rationellen Zusammensetzung nach bekannt. Es ist eine nach dem Sumpfgastypus gebildete Verbindung, aus welcher durch die Einwirkung des essigsauren Silbers und nachherigem Behandeln mit Kalihydrat das Monobromamylglykol



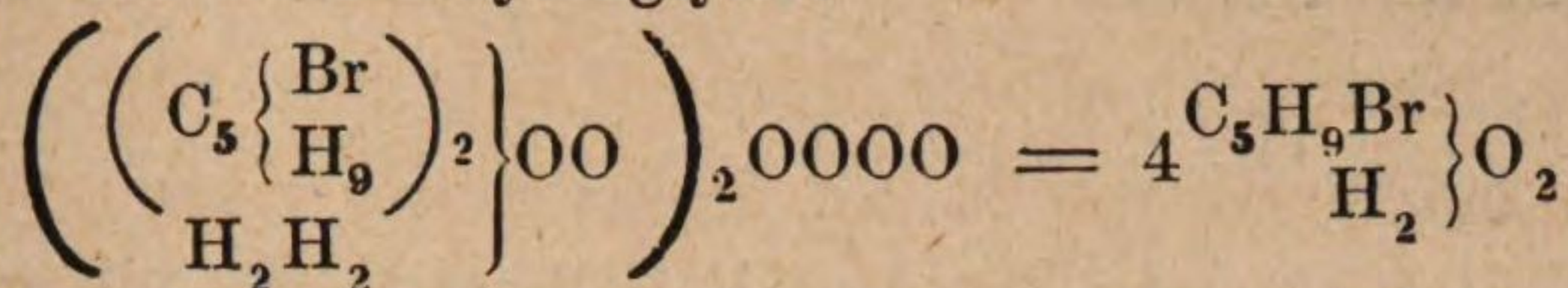
dessen rationelle Formel uns ebenfalls bekannt ist, in derselben Weise entsteht, wie das Aethylenglykol



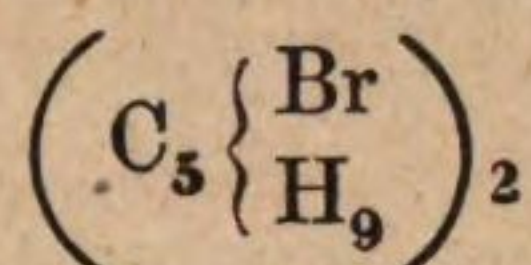
aus Aethylenbromid



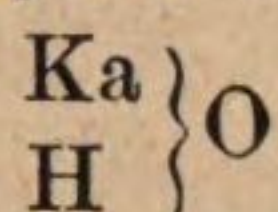
Erhitzt man das Bromamylenglykol



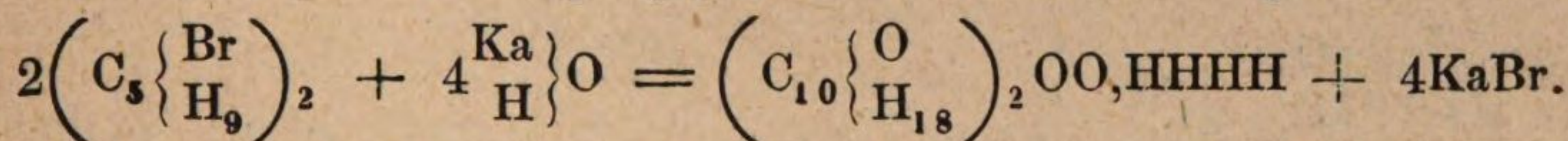
längere Zeit mit einer ätherischen Lösung am Kalihydrat, so ist zunächst klar, dass das Brom der Verbindung durch das Kalium entzogen wird. Nehmen wir nun an, dass das Brom in dem Radical



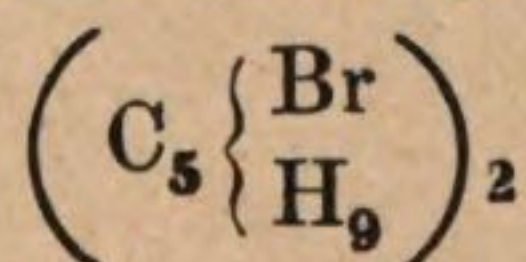
durch den Sauerstoff des Kalihydrats



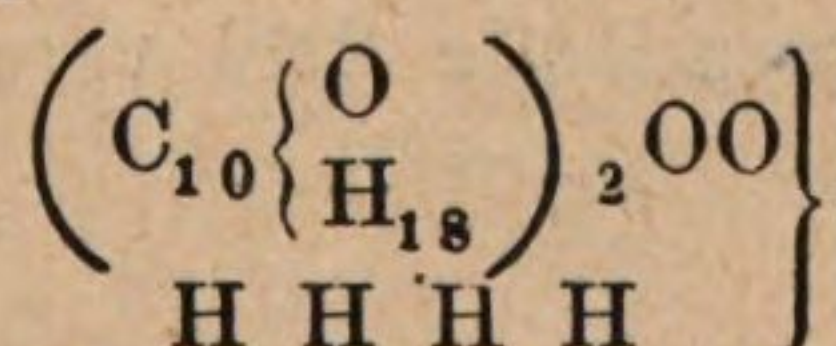
ersetzt wird, so kann solches nur unter der Bedingung geschehen, dass die ganze Reaction innerhalb zweier Aequivalente erfolgt, weil der Sauerstoff, $\text{O} = 16$, chemisch äquivalent mit zwei Aequivalenten Brom ist. Der innere Vorgang geschieht daher nach folgendem Schema:



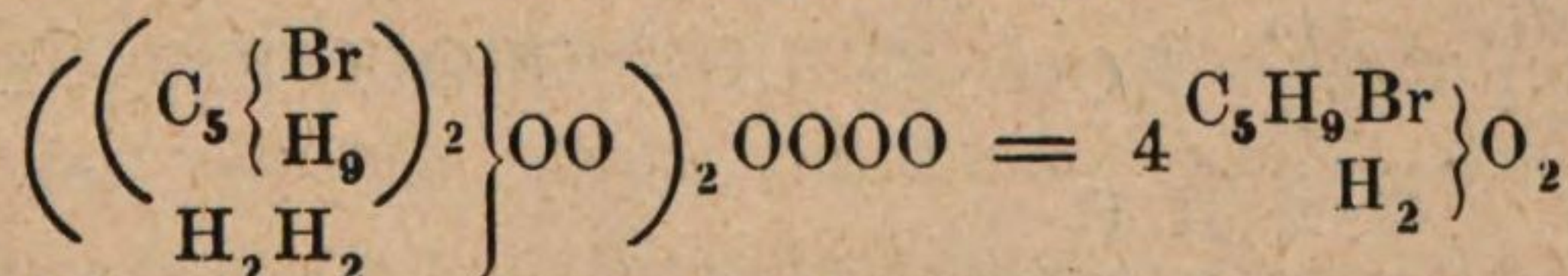
Wir erkennen daraus, dass das Radical



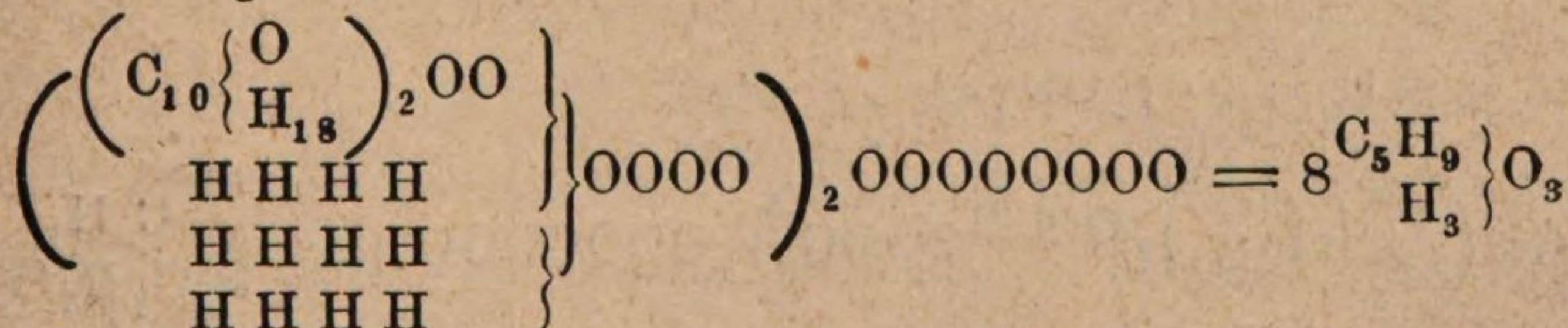
sich innerhalb zweier Aequivalente in die Verbindung



verwandelt, wodurch aus dem Bromamylenglykol



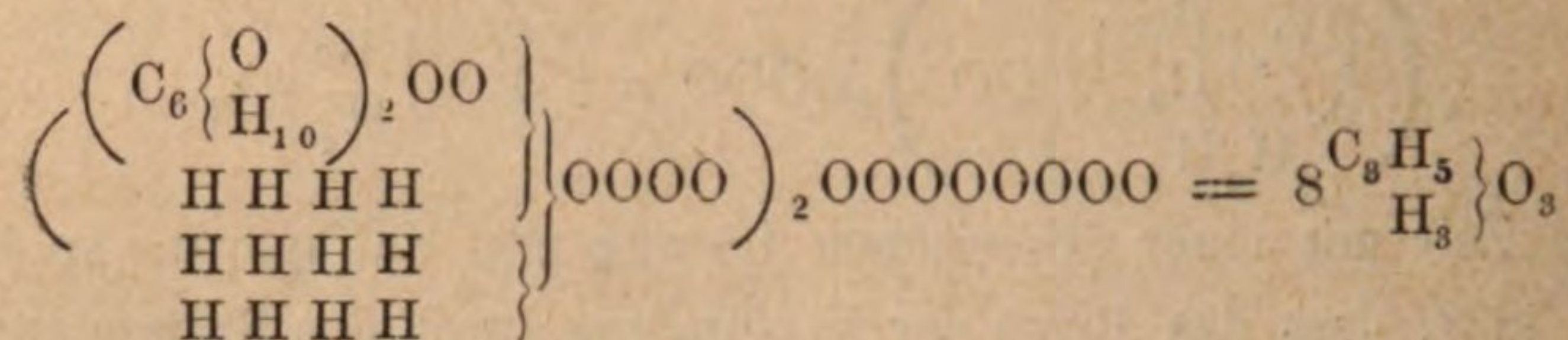
die Verbindung



entsteht, deren Formel uns die wahre rationelle Zusammensetzung des Amylglycerins angibt. — Wir erkennen aus dieser Darstellung, in

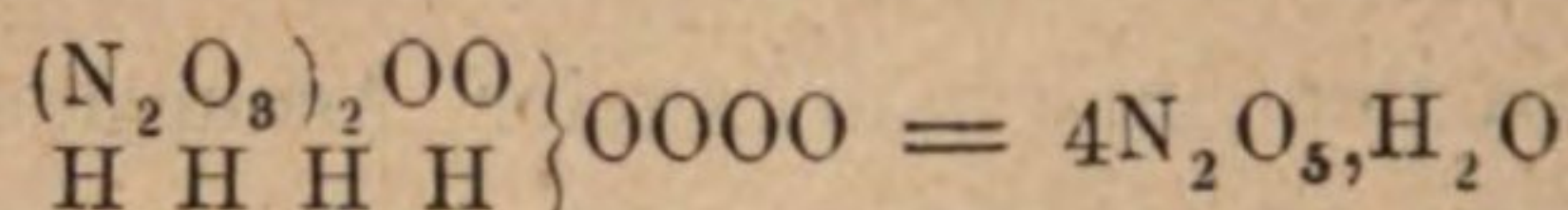
welcher Weise das dritte Aequivalent des typischen Wasserstoffs in die Verbindung eingeführt wird und wir brauchen daher nicht mehr die Existenz eines dreiwertigen Radicales C_5H_9 vorauszusetzen.

Nach Analogie mit dem Amylglycerin können wir dem gewöhnlichen Glycerin die Formel

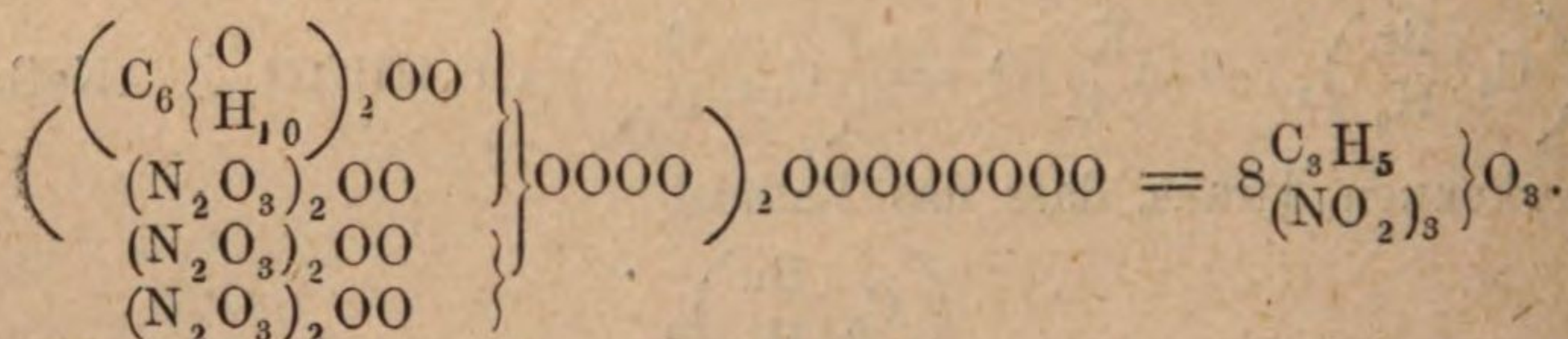


geben, aus welcher die dreisäurige Natur dieser Verbindung leicht zu erkennen ist.

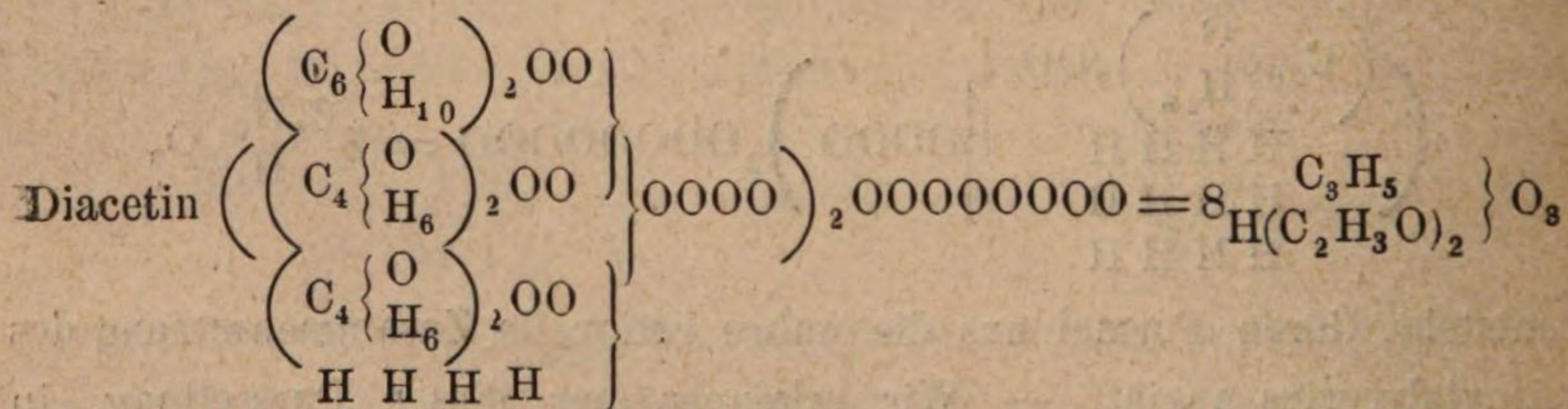
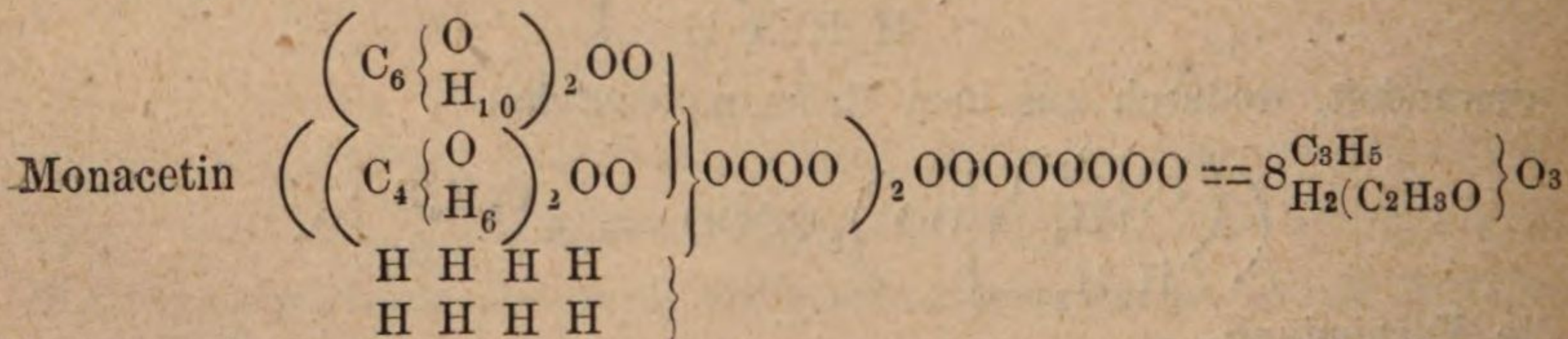
Ersetzt man den typischen Wasserstoff des Glycerins durch Säureradiale, so entstehen die verschiedenen Säureäther des Glycerins. Diese Verbindungen werden durch directe Einwirkung der Säuren auf Glycerin erhalten. So entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure

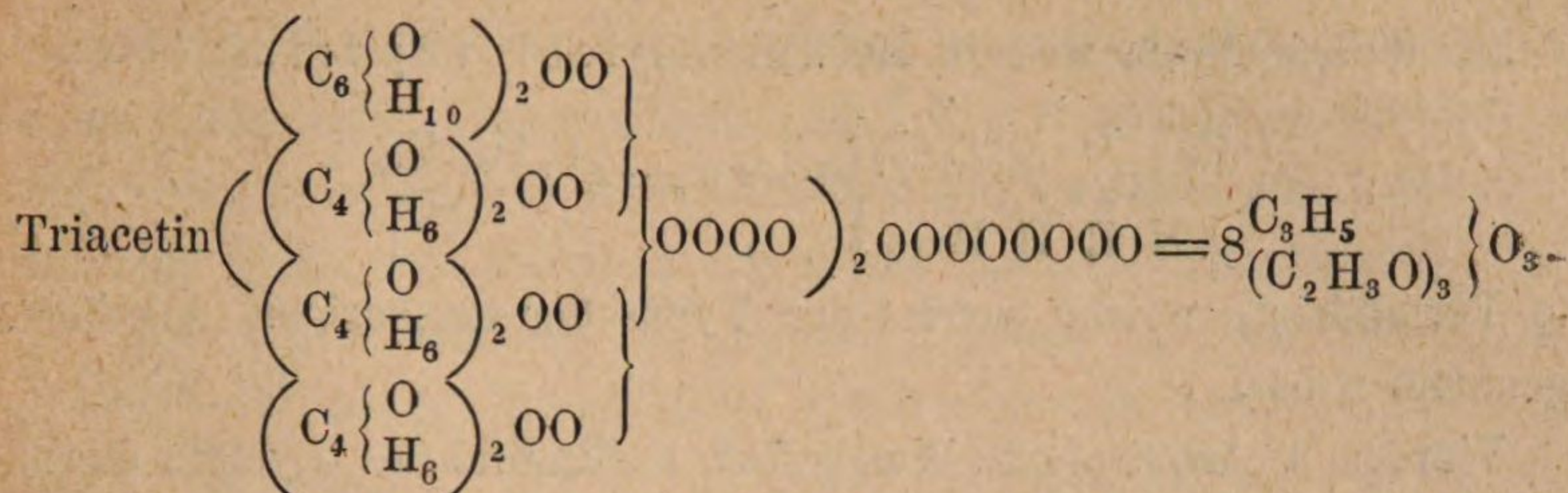


das Nitroglycerin

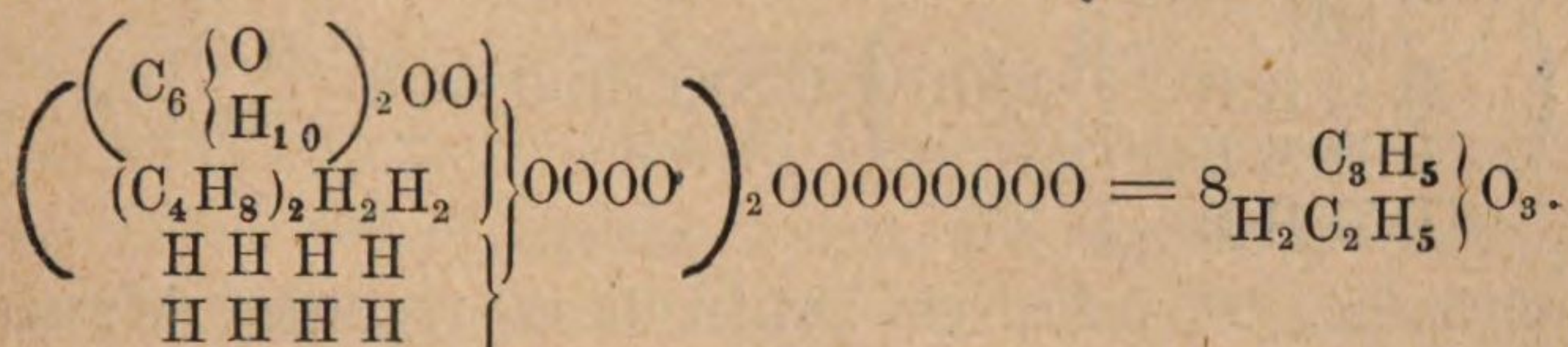


Die fetten Säuren erzeugen dagegen nach der Zahl der in die Verbindung eintretenden Säureradiale drei verschiedene Aether, so z. B. die Essigsäure



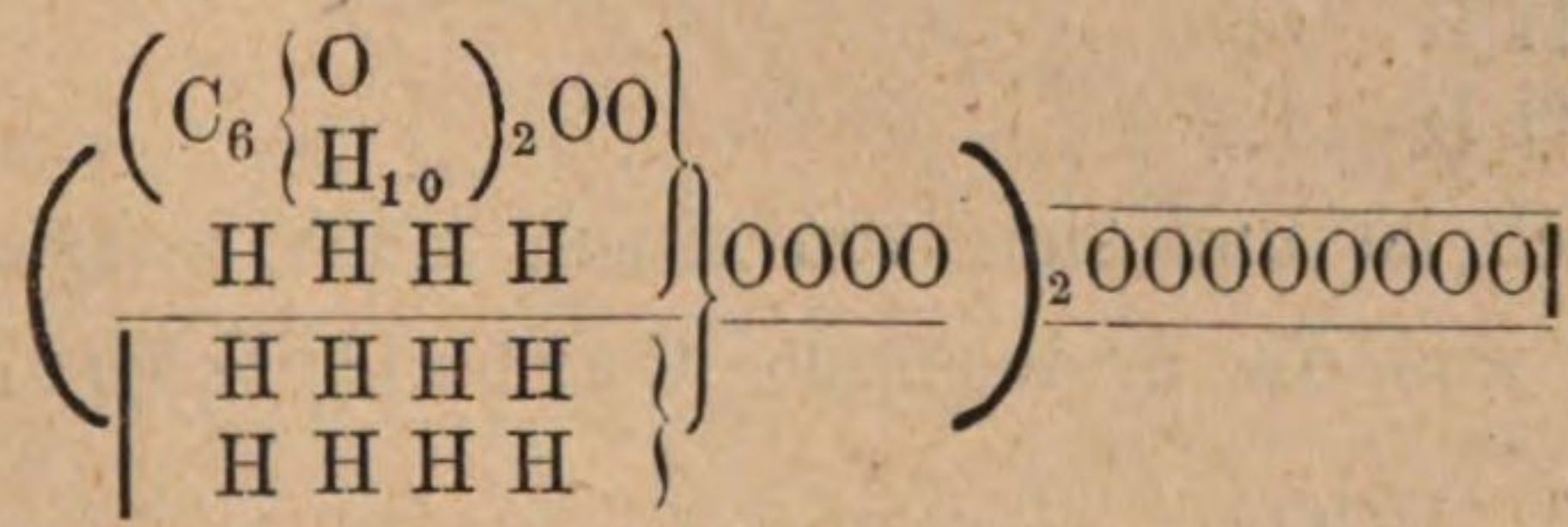


Der typische Wasserstoff des Glycerins kann auch durch Alkoholradicale ersetzt sein, wie z. B. im Monäthylin

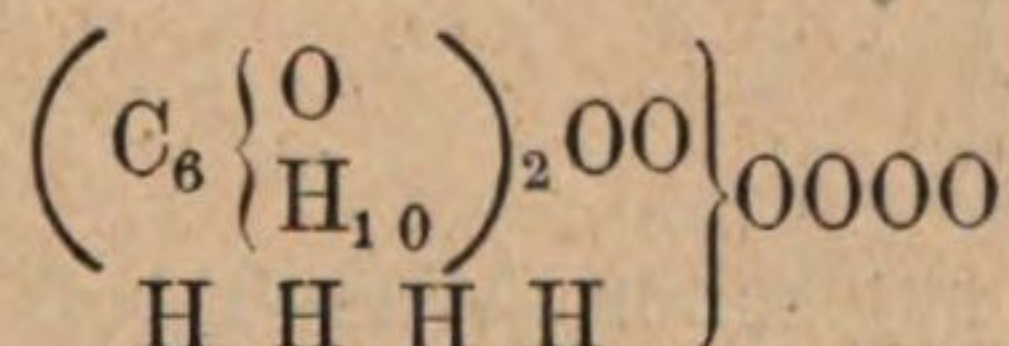


Durch weitere Substitution entstehen dann auch Diäthylin und Triäthylin. Dieselben Einwirkungen ermöglichen auch die Darstellung von Glycerinderivaten, welche zwei verschiedene Alkoholradicale in sich enthalten. —

Durch Austritt von Wasser aus dem Glycerin

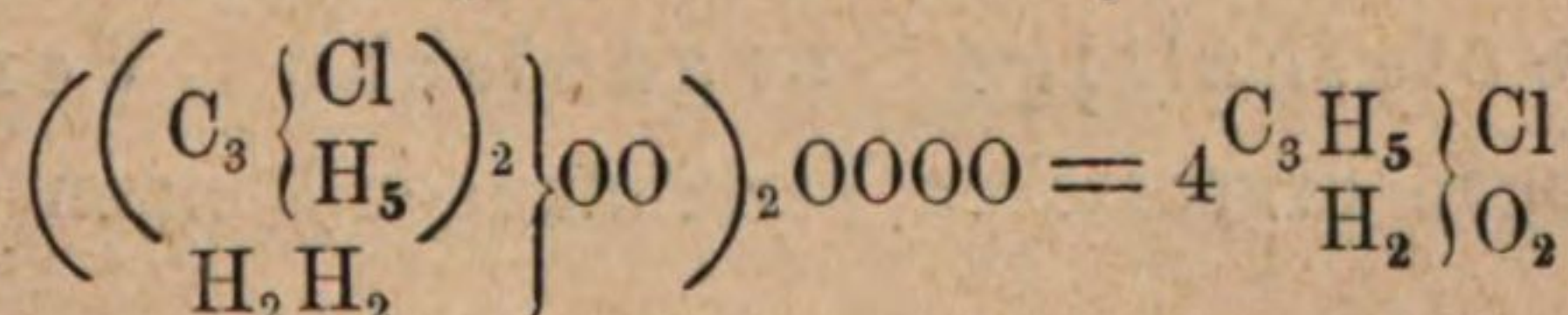


könnte das sogenannte Glycid

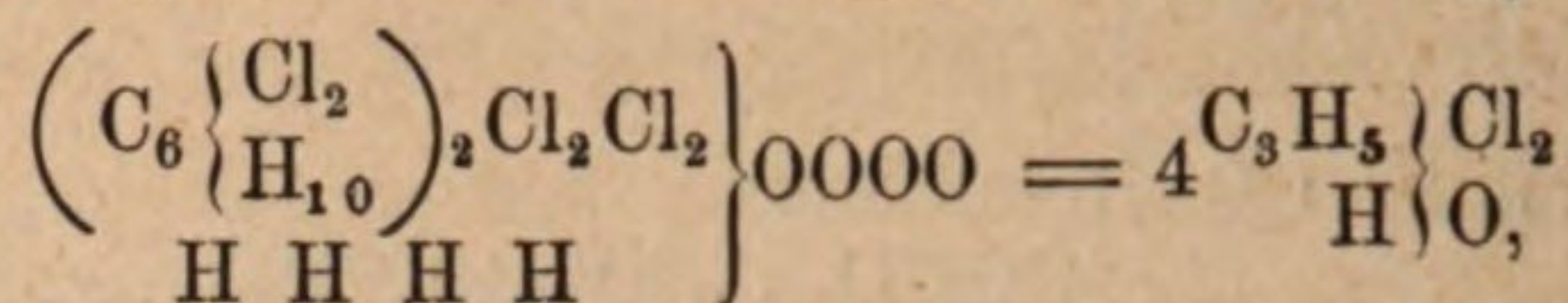


entstehen, eine Verbindung, welche für unbekannt gilt, weil sie identisch mit der Propionsäure wäre, welche auch in der That durch Gährung mit Hefe aus dem Glycerin dargestellt worden ist.

Die übrigen sogenannten Glycidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Glycerin. Es werden dabei glykolartige Verbindungen gebildet, indem der Sauerstoff des Radicales den Wasserstoff der Säure und einen Theil des typischen Wasserstoffs oxydirt und selbst durch das Halogen ersetzt wird. So entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin Chlorhydrin

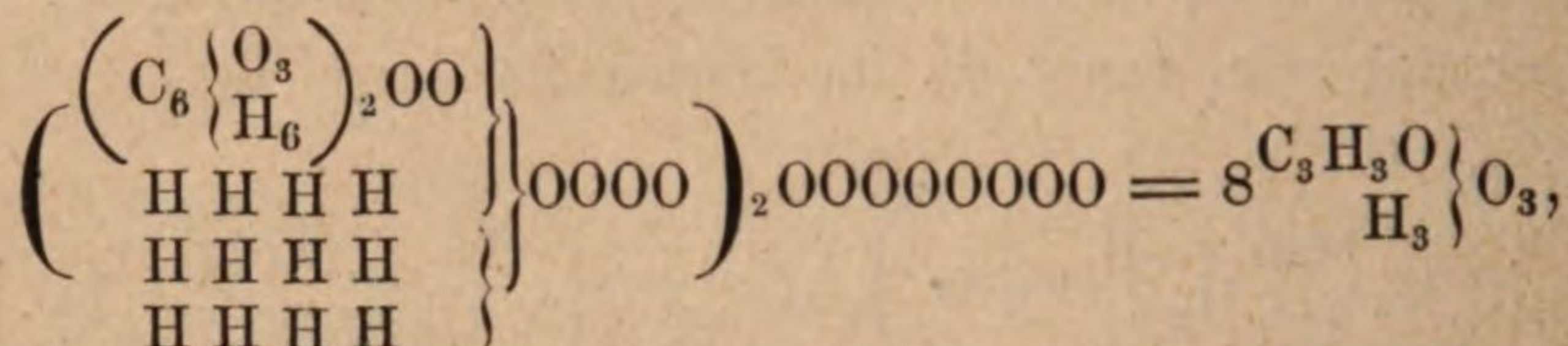


und aus diesem durch weitere Reduction Dichlorhydrin

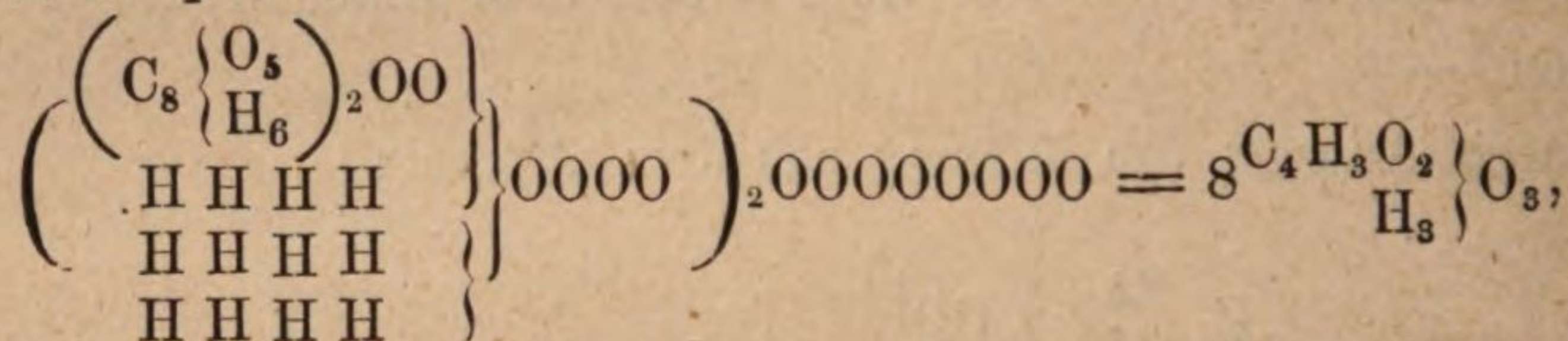


eine Verbindung, welche bereits den Typus der einsäurigen Alkohole angenommen hat.

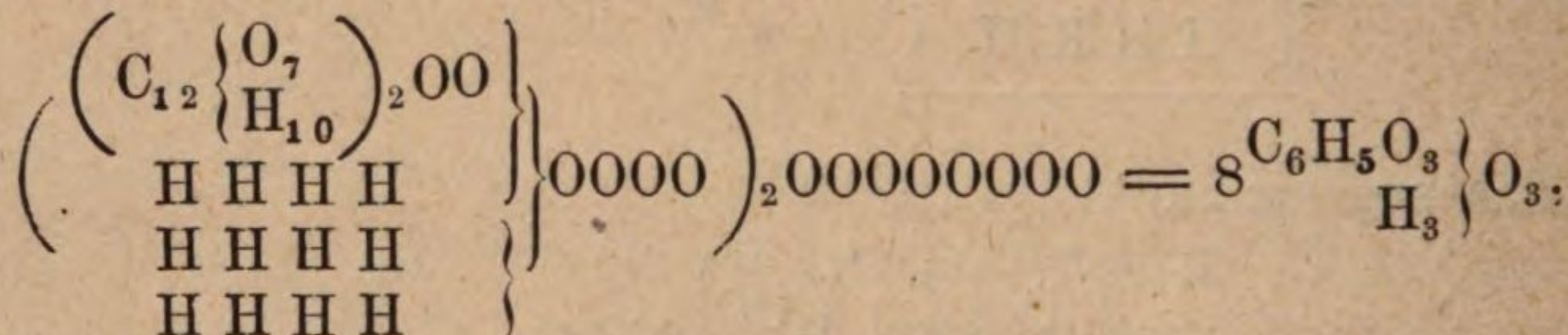
Werden 4 Aequivalente Wasserstoff im Radical des Glycerin durch Sauerstoff substituirt, so entsteht die Glycerinsäure



welche einbasisch ist, indem ein Drittel ihres typischen Wasserstoffs durch Metalle ersetzt werden kann. Durch weiteren Eintritt von Sauerstoff nimmt die Basicität der hierher gehörigen Säuren zu. So kennt man die Aepfelsäure



welche zweibasisch ist und sich von einem noch unbekannten Bytylglycerin ableitet und die dreibasische Carballylsäure



in welcher sämtlicher typischer Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann.

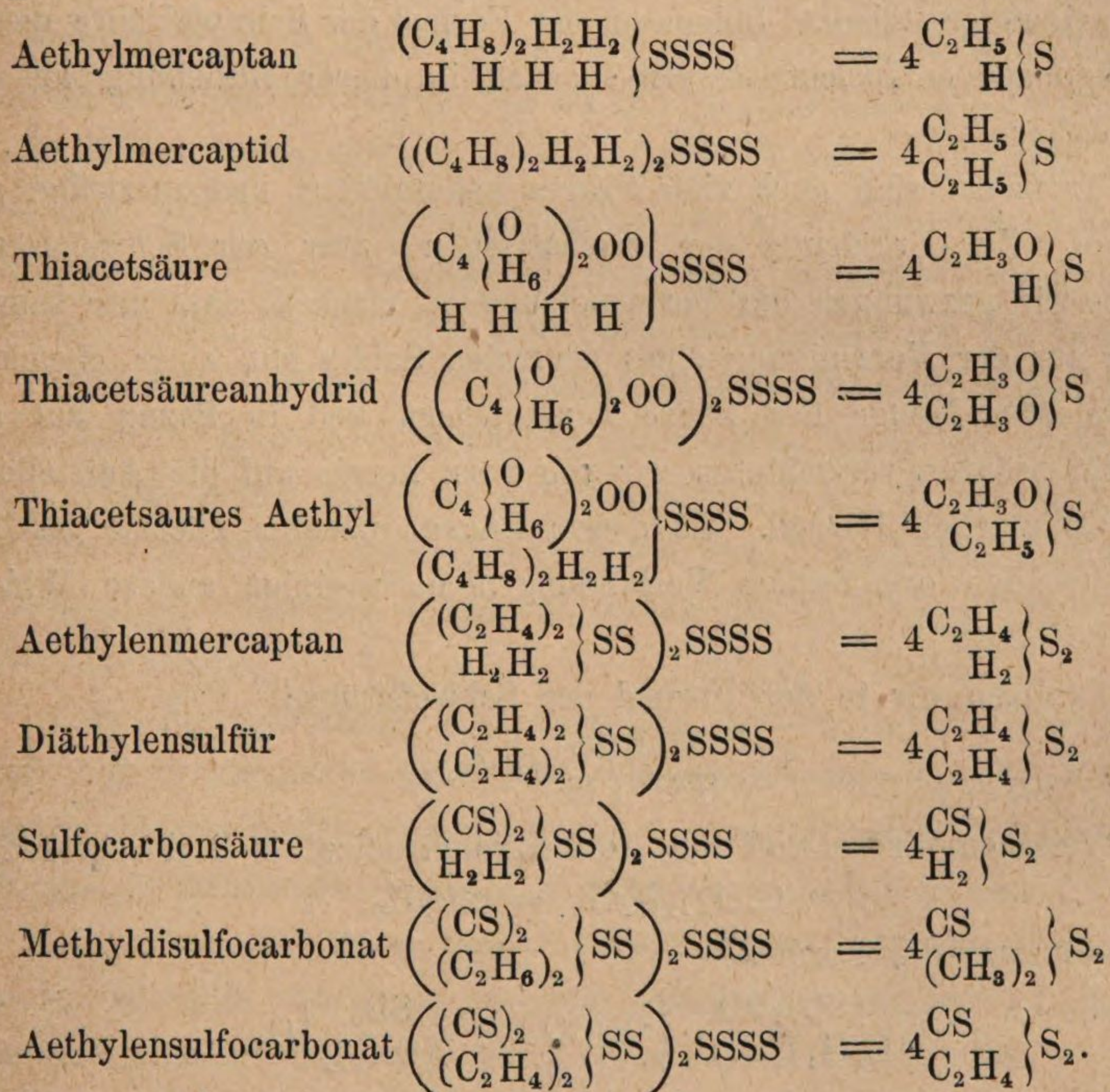
In der Typentheorie unterscheidet man noch ferner vier-, fünf- und sechsatomige Verbindungen. Bei der Aufstellung ihrer rationellen Formeln müsste in derselben Weise verfahren werden, wie wir es bei den Alkoholen, Glykolen und Glycerinen gethan haben. Wir gehen jedoch auf diesen Gegenstand nicht weiter ein, weil mit der steigenden Zusammensetzung der Verbindungen die Unsicherheit der Voraussetzungen ebenfalls wächst und wir an dem Grundsatz festhalten wollen, nur das zu erklären, was mit Leichtigkeit erkannt werden kann.

14) Schwefelhaltige organische Verbindungen.
Die schwefelhaltigen organischen Verbindungen können in zwei Klassen

eingetheilt werden, nämlich in solche, welche nach dem Typus der sauerstoffhaltigen Verbindungen gebildet sind und den Schwefel an Stelle des Sauerstoffs in sich enthalten, und in solche, in welchen der Schwefel selbst sich in einem oxydirten Zustande befindet.

Die Aufstellung der rationellen Formeln für die erste Klasse dieser Verbindungen bietet keine Schwierigkeiten dar. Man hat nur zu diesem Zweck in den Formeln der Alkohole, Aether, Säuren, Glykole, Glycerine u. s. w. die Zeichen des Sauerstoffs durch die Zeichen des Schwefels zu ersetzen, um die rationellen Formeln der entsprechenden, schwefelhaltigen Verbindungen zu erhalten.

So kennt man z. B. folgende schwefelhaltige organische Verbindungen, deren Uebereinstimmung mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen leicht zu erkennen ist.

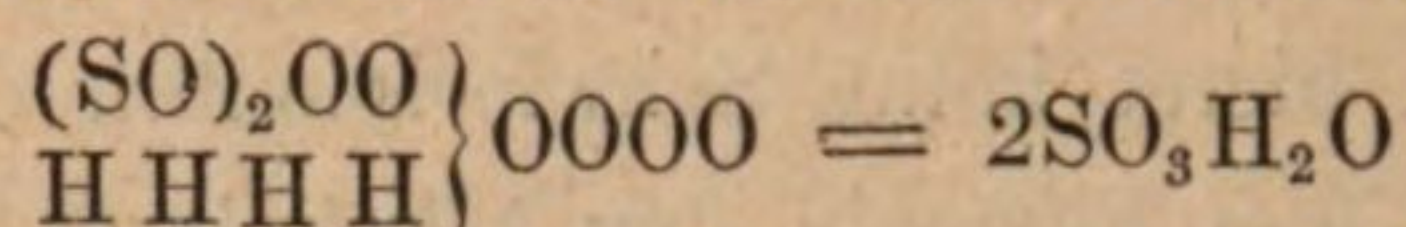


Wie man aus diesen Formeln ersieht, wiederholen sich bei den schwefelhaltigen organischen Verbindungen dieselben Typen, welche wir bereits bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen kennen gelernt haben.

Anders verhält es sich mit denjenigen organischen Verbindungen, in welchen der Schwefel selbst in einem oxydirten Zustande enthalten

ist, weil bei der Gleichwerthigkeit des Schwefels und des Sauerstoffs es häufig ungewiss bleibt, welche Stelle man den Zeichen dieser Elemente in den Formeln anzuweisen hat. Die Ungewissheit beginnt bereits bei den Verbindungen der Schwefelsäure. —

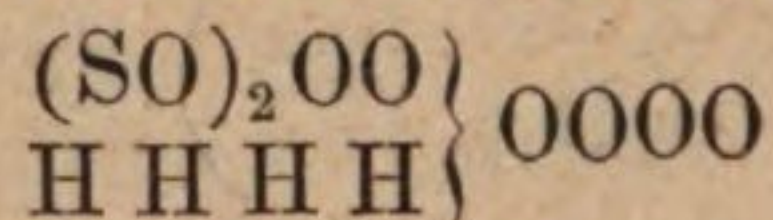
In dem ersten Theile haben wir der Schwefelsäure die Formel



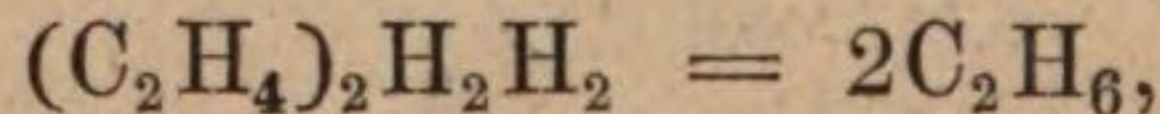
gegeben, welche nicht allein die Zusammensetzung der Schwefelsäure in richtiger Weise angab, sondern auch die theoretischen Forderungen erfüllte, dass die Elemente sich nur nach chemischen Aequivalenten zu Verbindungen erster Ordnung mit einander vereinigen, und dass die Formeln solche Gewichtsmengen darstellen sollen, die im Dampfzustande so viel Volumen einnehmen, als in ihnen chemische Zeichen nebeneinander stehen. Indem unsere Formel der Schwefelsäure diesen Bedingungen entspricht, erweist sie sich in dieser Beziehung als unbestreitbar.

Trotzdem sind noch viele Fragen unaufgeklärt und unerledigt geblieben. Zur Erklärung der zweibasischen Natur der Schwefelsäure waren wir gezwungen die Voraussetzung zu machen, dass ihre sauren Salze aus der Vereinigung eines neutralen Salzes mit einer chemisch äquivalenten Menge der Säure hervorgehen, und in Bezug auf die Polythionsäuren verzichteten wir von vorn herein auf die Aufstellung jeder rationellen Formel. Zu diesen Lücken unserer Theorie gesellen sich bei den organischen Verbindungen noch einige andere Widersprüche hinzu.

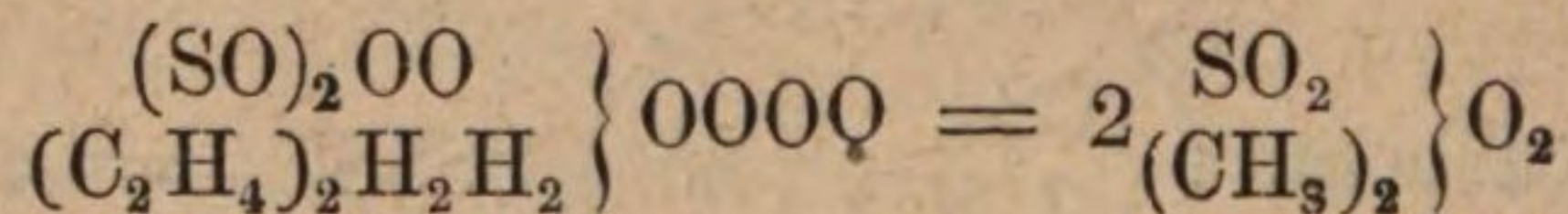
Ersetzen wir in der Formel der Schwefelsäure



den typischen Wasserstoff durch ein Alkoholradical, z. B. durch Methyl



so giebt zwar die Formel



die Zusammensetzung des schwefelsauren Methyls in richtiger Weise an, es stellt sich aber dabei heraus, dass die beobachtete Dampfdichtigkeit 66 dieser Verbindung $\frac{1}{4}$ von dem nach obiger Formel berechneten Gewichte 252 derselben beträgt, während sie nur $\frac{1}{8}$ davon sein müsste. Das schwefelsaure Methyl, welches nach der Moleculartheorie eine normale Dampfdichtigkeit besitzt, würde nach unserer Theorie eine

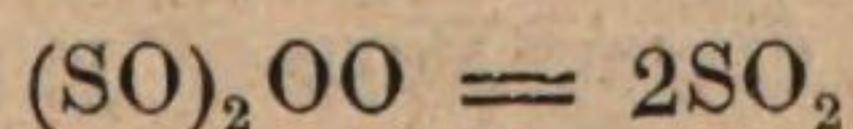
abnorme Dampfdichtigkeit zeigen, während umgekehrt die Dampfdichtigkeit der Schwefelsäure selbst in Uebereinstimmung mit den Formeln unserer Theorie und im Widerspruche mit denjenigen der Typentheorie steht. Diese Umstände scheinen darauf hinzudeuten, dass die Schwefelsäure in verschiedener Weise in ihrem Hydrate und in ihren Salzen enthalten sei, und dass ihre Zusammensetzung daher auch in beiden Fällen durch verschiedene Formeln auszudrücken ist.

Ausserdem bieten die verschiedenen Sulfonsäuren bei dem Versuche, ihre rationellen Formeln aufzustellen, von unserem gegenwärtigen Standpunkte aus so unüberwindliche Schwierigkeiten dar, dass es wohl deutlich zu erkennen ist, die Aufklärung ihrer Zusammensetzung müsse auf einem anderen Wege versucht werden. Die Aufgabe der Strukturtheorie ist in dieser Beziehung eine bedeutend leichtere; sie hat nur die Voraussetzung zu machen, dass einige Atome Schwefel und Sauerstoff sich zwischen die Atome der übrigen Bestandtheile hineinschieben, und in dieser Voraussetzung ihre rationellen Formeln zu entwickeln. Darin liegt jedoch keine Rechtfertigung der Strukturtheorie, denn sie ist bereits durch ihre atomistische Grundlage unhaltbar, sondern wir möchten im Gegentheil darauf hinweisen, dass gerade die Hindernisse, auf welche eine Theorie trifft, wenn sie überwunden werden, der beste Beweis für die Richtigkeit derselben sind. Wir bieten daher auf den nachfolgenden Seiten einige neue Gesichtspunkte der Beurtheilung der Chemiker dar, welche, wenn sie auch nur den Weg andeuten, geeignet erscheinen, die rationelle Zusammensetzung der Polythion- und Sulfonsäuren aufzuklären.

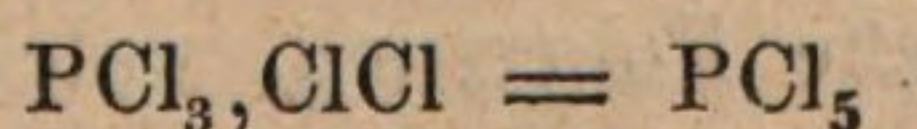
Durch die Aufstellung der rationellen Formeln für eine bedeutende Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, namentlich derjenigen der zweibasischen Säuren, sind wir zu verschiedenen neuen Typen gelangt, welche auch auf die Schwefelverbindungen Anwendung finden können.

Vergleichen wir einige Schwefel- und Kohlenstoffverbindungen mit einander, so findet sich häufig zwischen beiden eine nicht zu verkennende Uebereinstimmung.

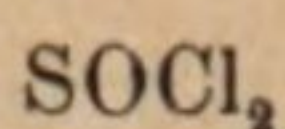
Durch Einwirkung des schwefligsauren Gases



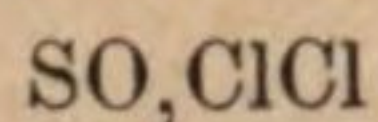
auf Phosphorsuperchlorid



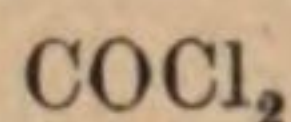
entsteht das Chlorthionyl, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel



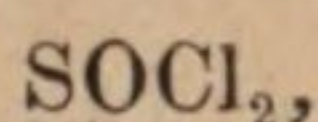
ausgedrückt wird. Trotz aller Nachforschungen ist es mir nicht gelungen, eine Angabe über die Dampfdichtigkeit dieser bei 82°C . siedenden Verbindung aufzufinden, und anderweitige Umstände haben es mir nicht gestattet, bis jetzt selbst Beobachtungen darüber anzustellen, ohne die Veröffentlichung dieses Werkes in's Unbestimmte zu verschieben. — Im ersten Theile habe ich die Formel des Chlorthionyls



geschrieben, d. h. dasselbe als einfache Addition des Schwefeloxyds mit Chlor nach mechanisch äquivalenten Mengen vorausgesetzt. Seitdem haben wir das Phosgengas kennen gelernt, dessen empirische Formel

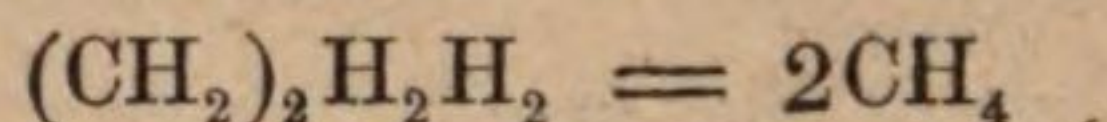


schon die Analogie seiner Zusammensetzung mit derjenigen des Chlorthionyls,

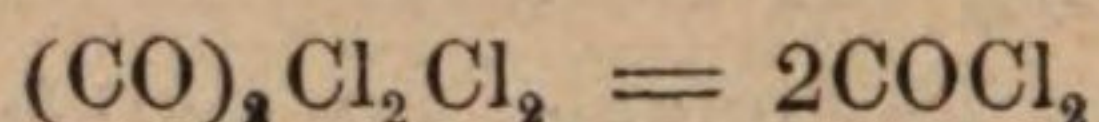


erkennen lässt, indem sich die beiden Formeln nur dadurch unterscheiden, dass die erste statt des Schwefels das Zeichen des ebenso zweiwerthigen Kohlenstoffs in sich enthält.

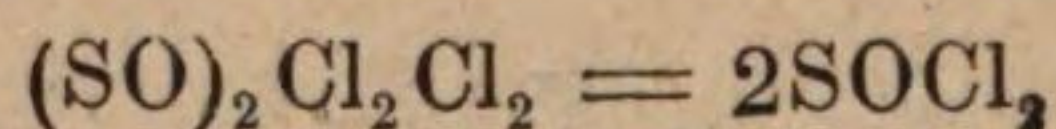
Die rationelle Formel des Phosgengases lässt sich aber aus seiner Dampfdichtigkeit bestimmen; es findet sich, dass diese Verbindung sich von dem Typus des Sumpfgases



ableiten lässt, wenn man in diesem den Wasserstoff im Radical durch Sauerstoff und den extraradicalen Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Das Phosgengas

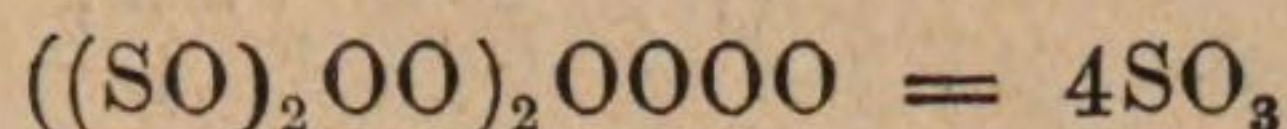


erscheint danach als eine Verbindung des Kohlenoxyds mit Chlor nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile. — Halten wir an der Analogie der Zusammensetzung des Phosgengases und des Chlorthionyls fest, so erscheint für letzteres die Formel

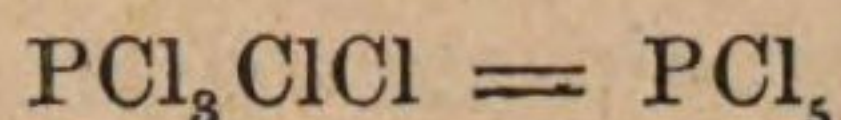


als wahrscheinlich. Nach dieser Formel müsste die Dampfdichtigkeit des Chlorthionyls dem vierten Theil des Gewichtes 238 oder gleich 59,5 sein, eine theoretische Folgerung, welche ihre empirische Bestätigung finden könnte. Diese Bestätigung wird aber schon jetzt durch die Zusammensetzung und durch die Dampfdichtigkeit des Sulfuryl-

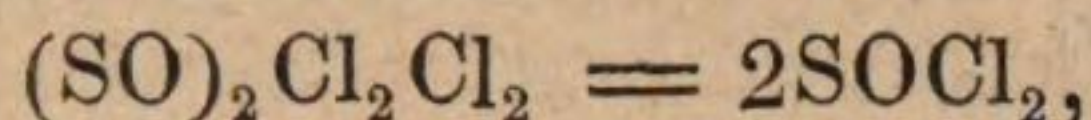
chlorids geliefert, welches durch Einwirkung des schwefelsauren Anhydrids



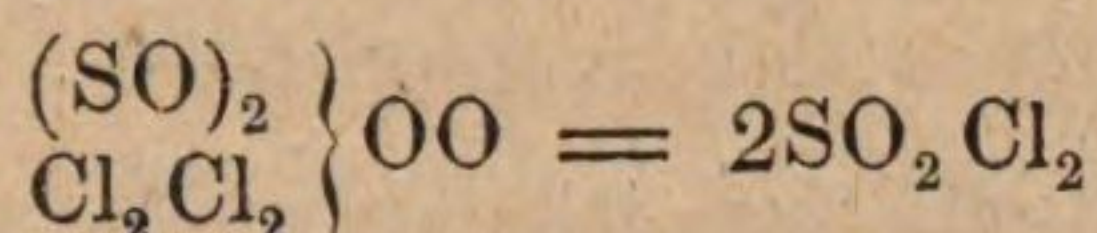
auf Phosphorsuperchlorid



entsteht. Auch in diesem Falle bildet sich zuerst Chlorthionyl

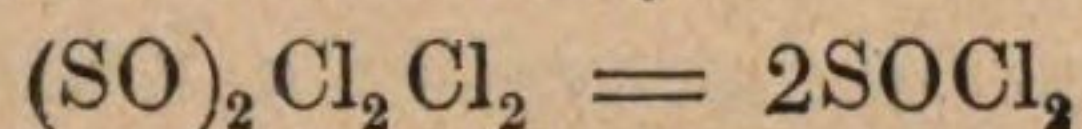


welches jedoch sogleich durch den vorhandenen Ueberschuss an Sauerstoff zu Sulfurylchlorid

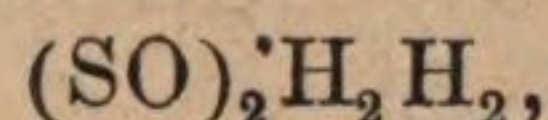


oxydirt wird, dessen Formel die Dichtigkeit 67 der Verbindung in richtiger Weise angibt, da sie sich viermal geringer herausstellt als das Gewicht, welches sich nach obiger Formel auf 270 berechnet.

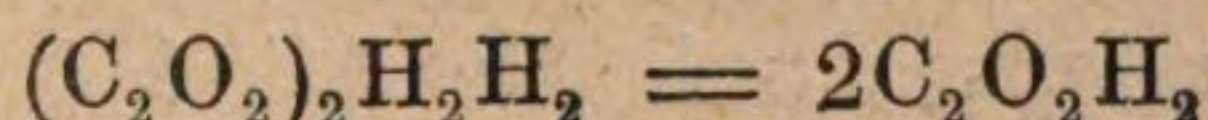
Ersetzen wir in dem Chlorthionyl



das Chlor durch Wasserstoff, so erhalten wir die Formel einer zwar noch unbekannten Verbindung

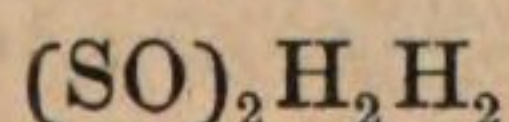


welche aber durch ihre Zusammensetzung an das Glyoxal

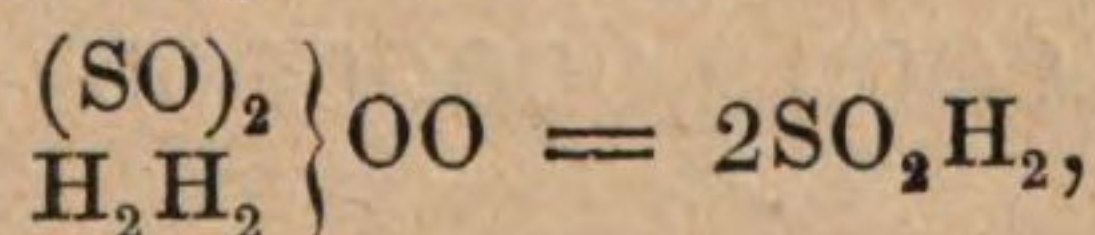


erinnert und daher wie dieses das Aldehyd einer zweibasischen Säure sein könnte.

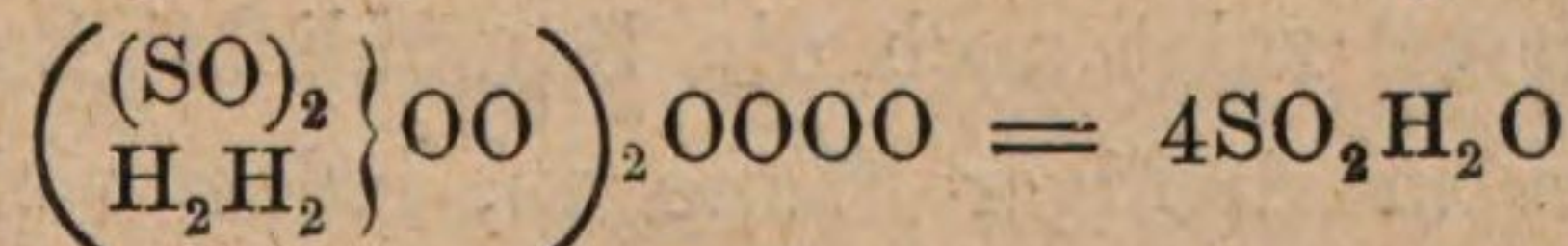
In der That erhalten wir durch die Voraussetzung einer einmaligen Oxydation des Schwefeloxxyhydrürs



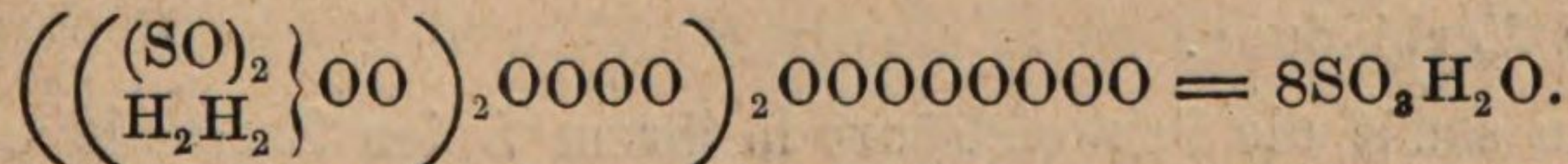
die hydromonothionige Säure



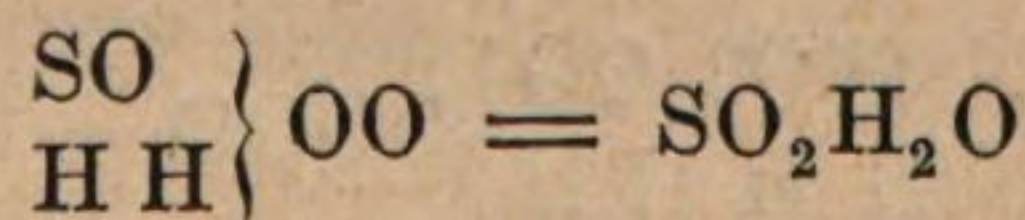
durch eine zweimalige Oxydation die schweflige Säure



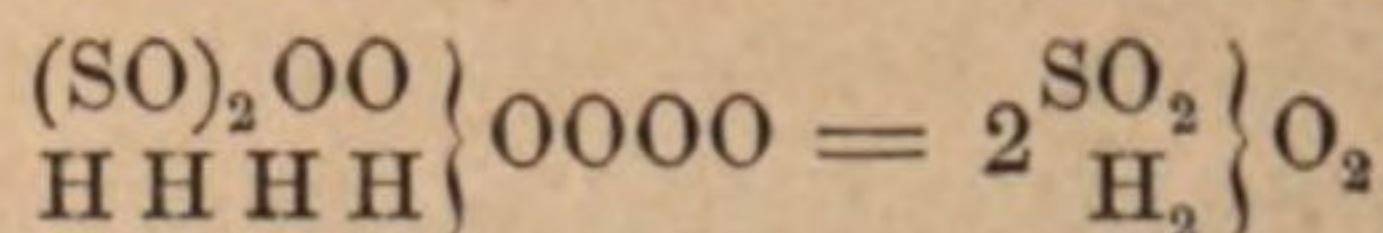
und durch eine dreimalige Oxydation die Schwefelsäure



Diese Formeln besitzen in mancher Beziehung einen bedeutenden Vorzug vor denjenigen, die wir bisher für die schweflige Säure

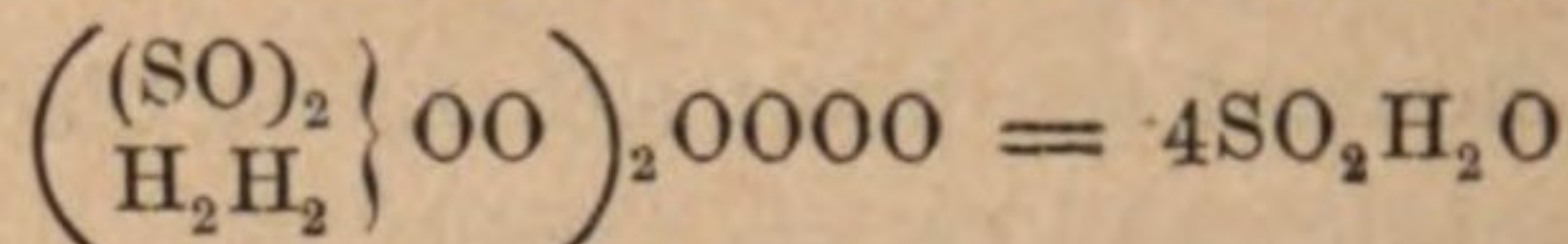


und die Schwefelsäure

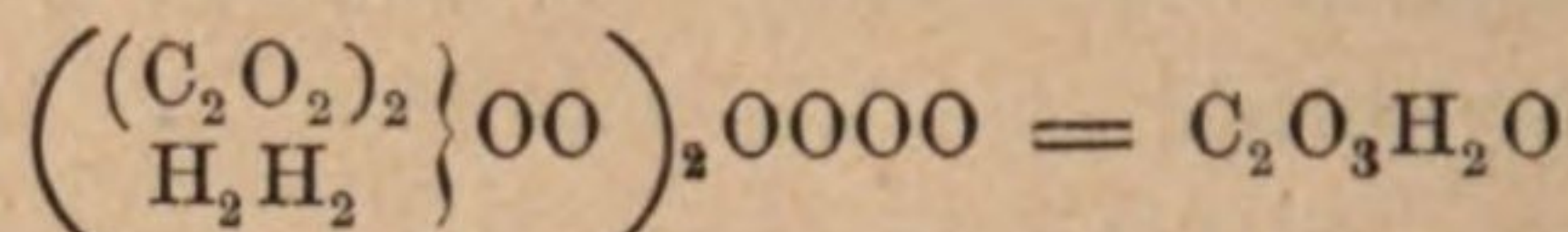


benutzt haben.

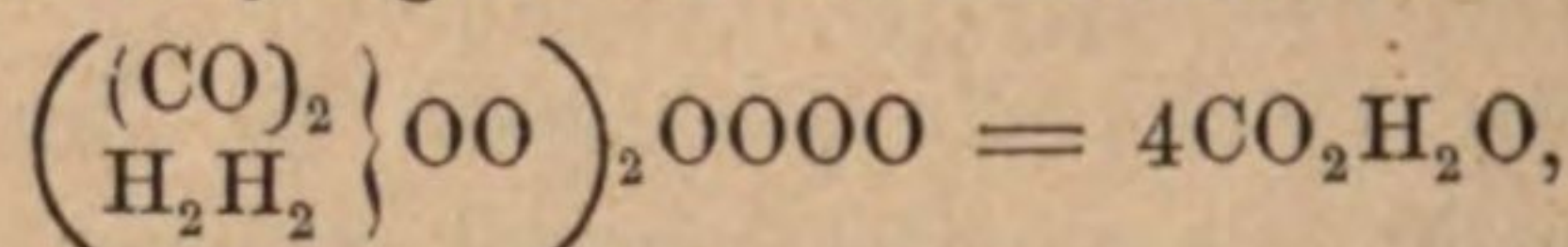
Vergleichen wir nämlich die neue Formel der schwefligen Säure



mit der Formel der Oxalsäure

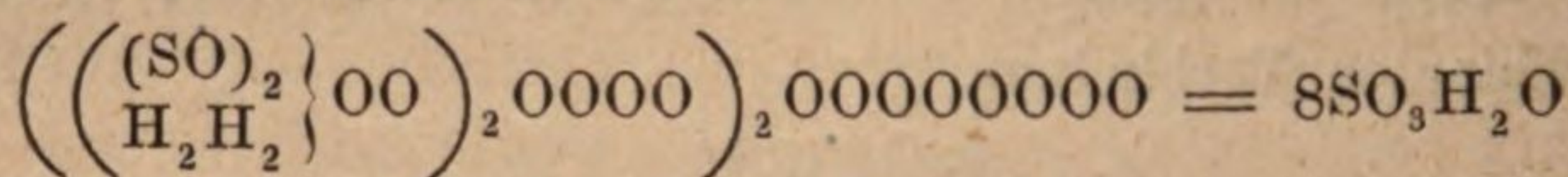


oder vielmehr mit derjenigen der Kohlensäure

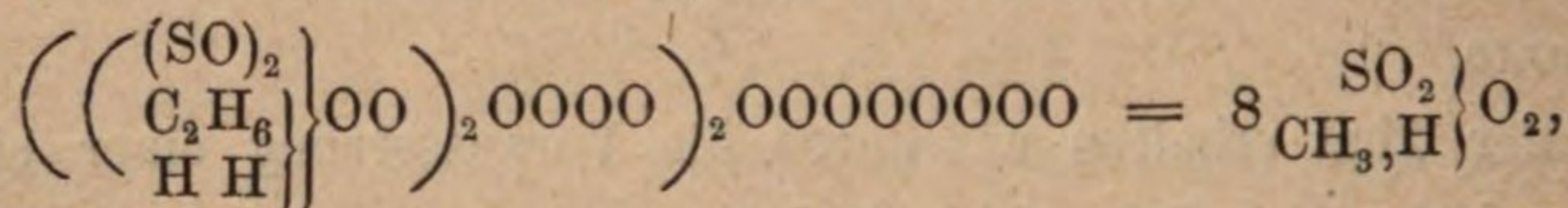


wie diese in ihren Salzen enthalten ist, so erkennen wir die durchgängige Uebereinstimmung beider und erhalten dadurch eine Erklärung für die zweibasische Natur der schwefligen Säure.

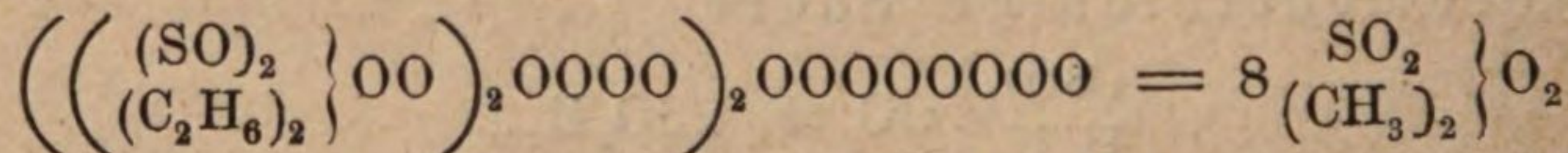
Ebenso erscheint nach der Formel



die Schwefelsäure als zweibasisch, indem sich aus ihr bei Substitution der Hälfte des Wasserstoffs durch ein Alkoholradical, z. B. durch Methyl, die Formel der Methylschwefelsäure



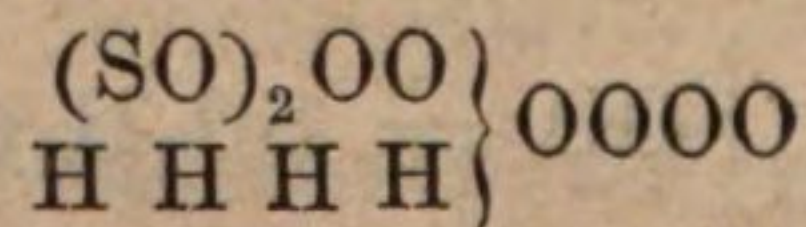
durch Substitution des sämtlichen Wasserstoffs die Formel des schwefelsauren Methyläthers



ergibt.

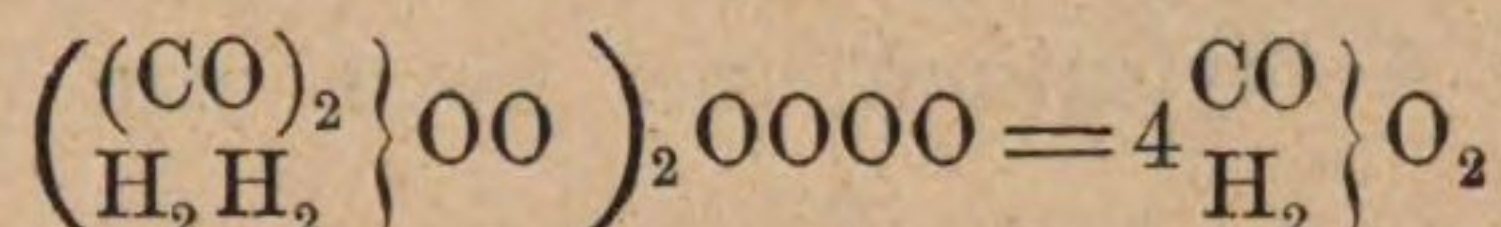
Die letzte Formel zeigt auch die Dampfdichtigkeit des schwefelsauren Methyläthers in richtiger Weise an, indem sich diese nunmehr 16mal geringer herausstellt, als das nach der Formel berechnete Gewicht der Verbindung.

Wenn somit die Schwefelsäure in ihrem freien Zustande unzweifelhaft nach dem Typus der einbasischen Fettsäuren gebildet ist und ihre rationelle Zusammensetzung daher durch die Formel

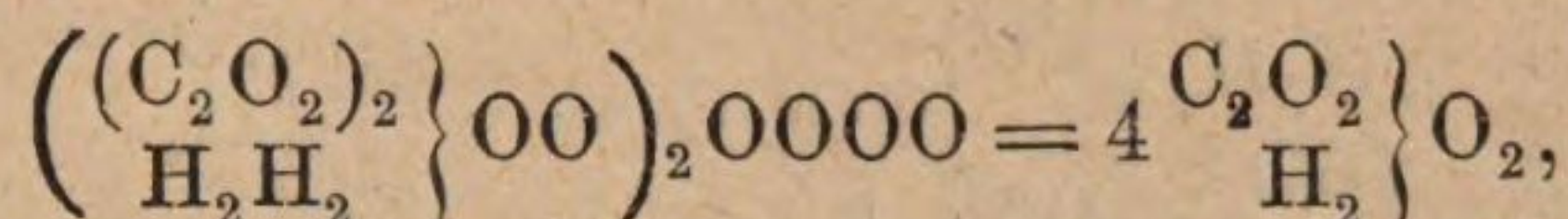


ausgedrückt werden kann, so ist es andererseits nicht minder wahrscheinlich, dass sie in ihren Salzen und Aethern die Form der zweibasischen Säuren aus der Oxalsäurereihe annehmen kann.

Zur Unterstützung dieser Ansicht tritt noch der Umstand hinzu, dass sich nunmehr auch die Formeln einiger Polythionsäuren in ähnlicher Weise entwickeln lassen. Vergleichen wir die Formel der Kohlensäure, wie sie in ihren Salzen enthalten ist,

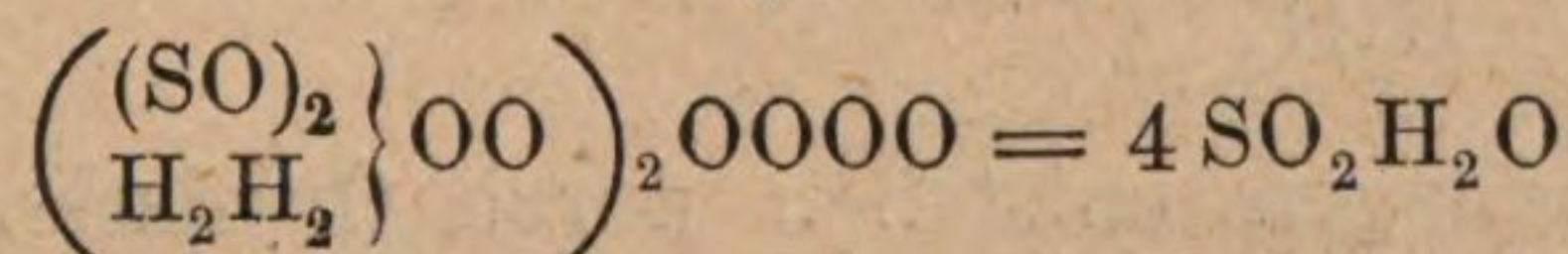


mit der Formel der Oxalsäure

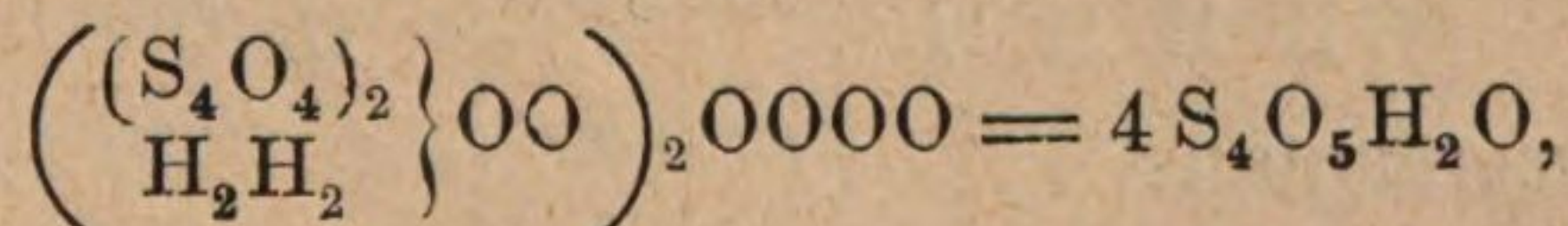


so finden wir, dass in der letzteren Verbindung das Kohlenoxyd CO in doppelter Condensation enthalten ist. Nehmen wir nun an, dass das Schwefeloxyd SO ebenso wie das Kohlenoxyd und wie die Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe C_nH_{2n} in verschiedenen polymeren Condensationen besteht, d. h. als SO, S_2O_2 , S_3O_3 , S_4O_4 u. s. w. in den Verbindungen enthalten sein kann, so ergeben sich die Formeln einiger Polythionsäuren, wenn wir in den Formeln der schwefligen Säure und der Schwefelsäure das Schwefeloxyd durch eine polymere Verbindung ersetzen.

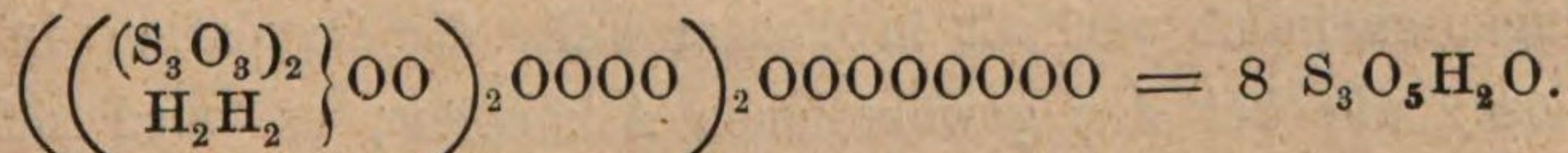
Aus der Formel der schwefligen Säure



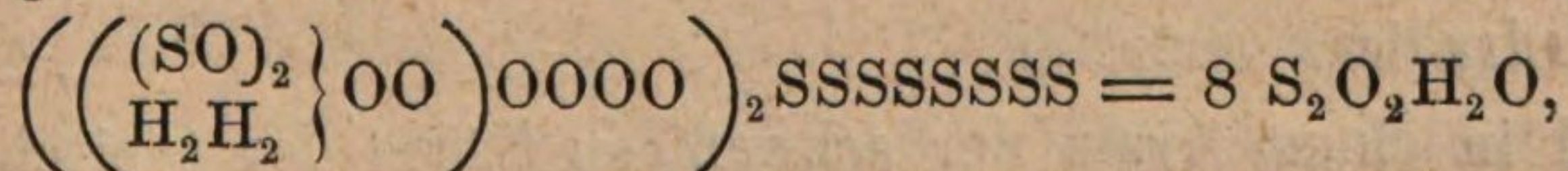
erhalten wir, wenn wir in ihr das Schwefeloxyd SO durch S_4O_4 ersetzen, die Formel der Tetrathionsäure



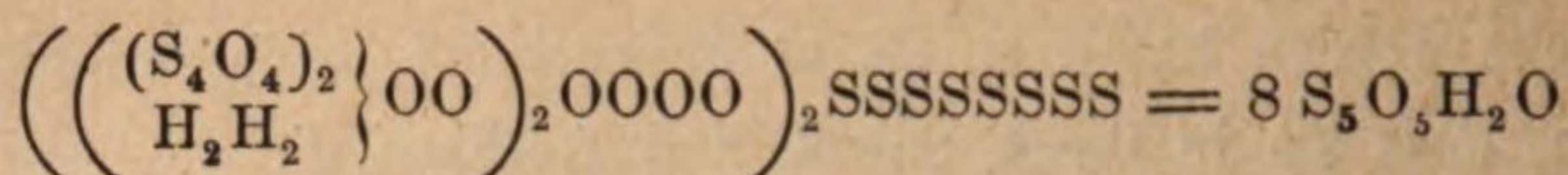
und ebenso aus der Formel der Schwefelsäure, wenn wir S_3O_3 statt SO schreiben, die Formel der Trithionsäure



Ersetzen wir in der Formel der Schwefelsäure einen Theil des Sauerstoffs durch Schwefel, so erhalten wir die Zusammensetzung der unterschwefligen Säure

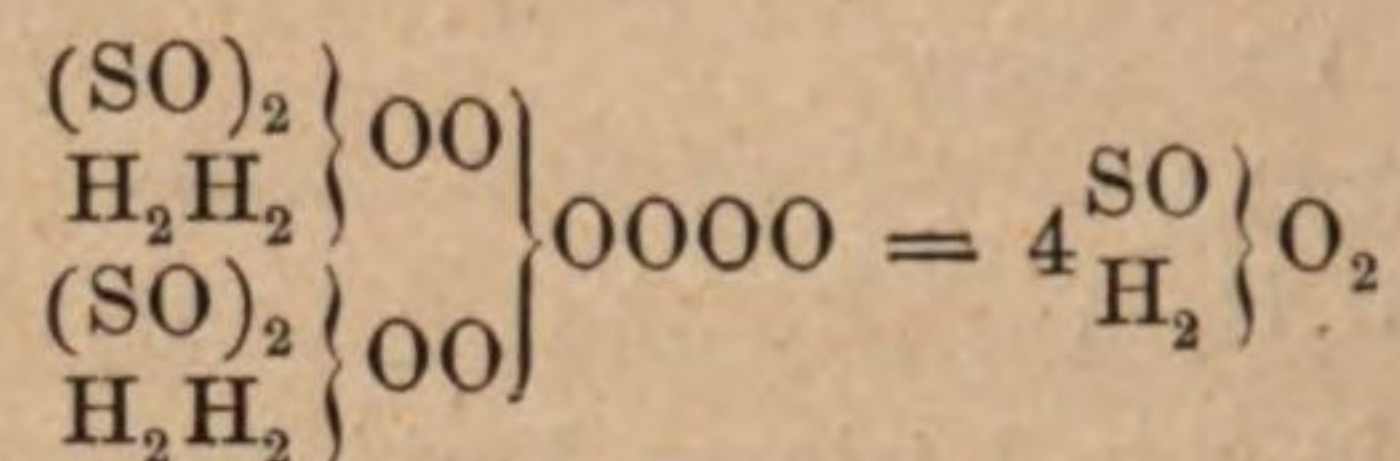


und durch Schwefelung der Tetrathionsäure könnte die Pentathionsäure

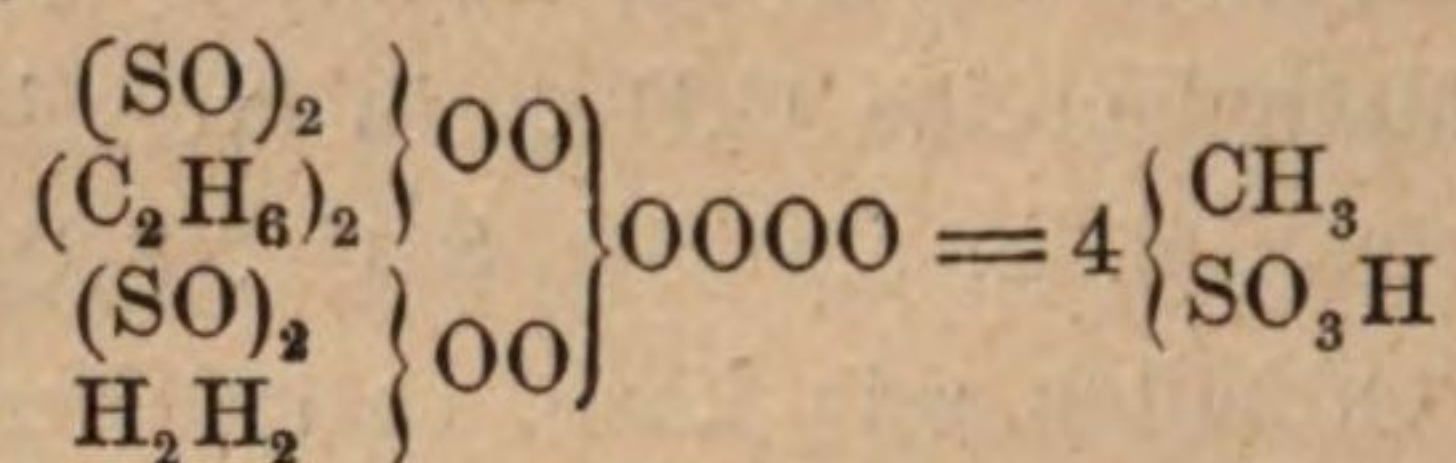


entstehen.

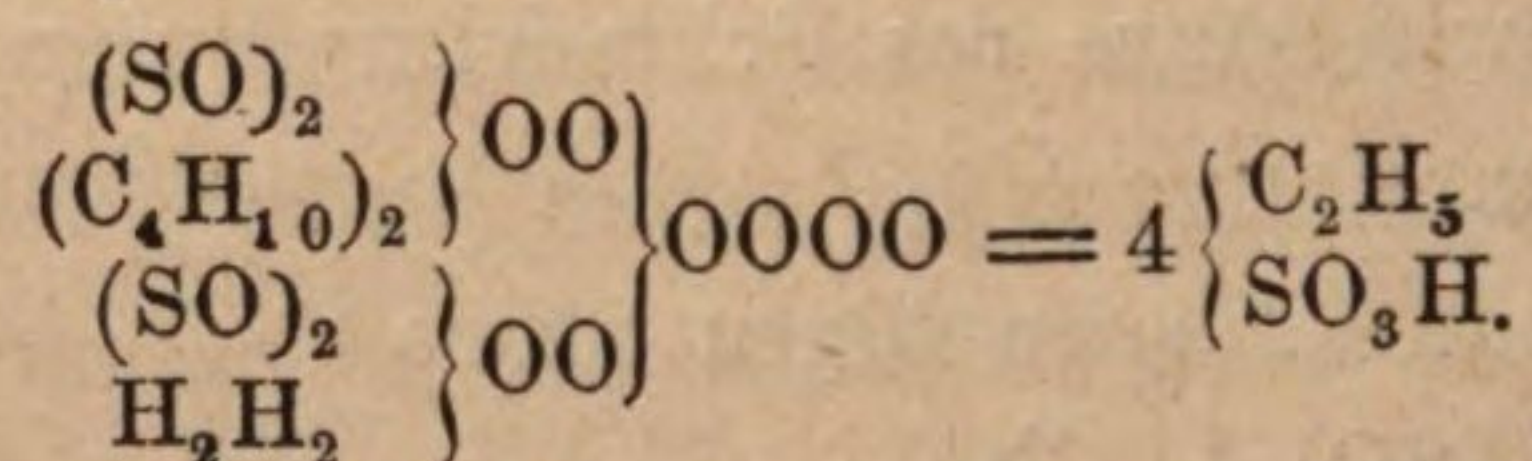
Was dieser Anschauungsweise eine weitere, bedeutende Wahrscheinlichkeit verleiht, ist der Umstand, dass nach ihr einige organische Sulfonsäuren sich mit Leichtigkeit auf den Typus der Oxalsäure zurückführen lassen. So erhält man z. B. die Zusammensetzung der Methyl- oder Aethylsulfonsäure, wenn man in einem Arme der schwefligen Säure



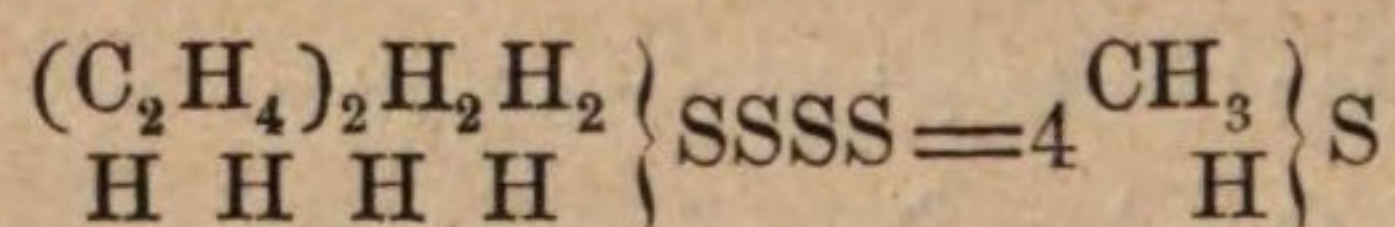
den typischen Wasserstoff durch Methyl oder Aethyl ersetzt. Die Formel der Methylsulfonsäure ist dann



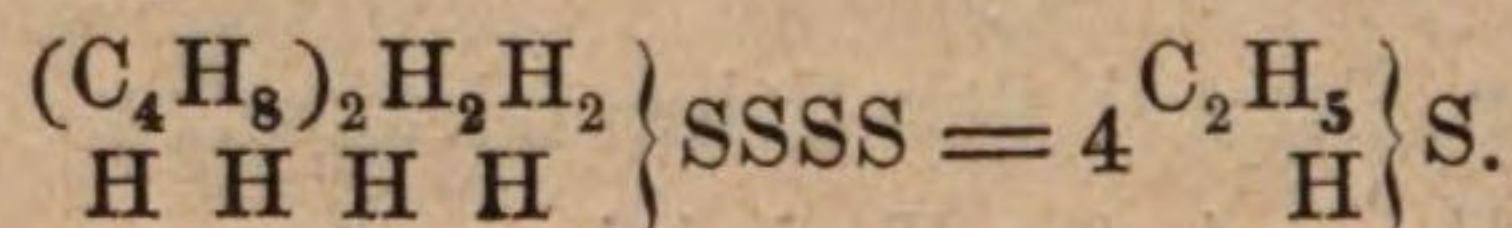
und die der Aethylsulfonsäure



Diese Verbindungen entstehen durch Oxydation des Methylmercaptans

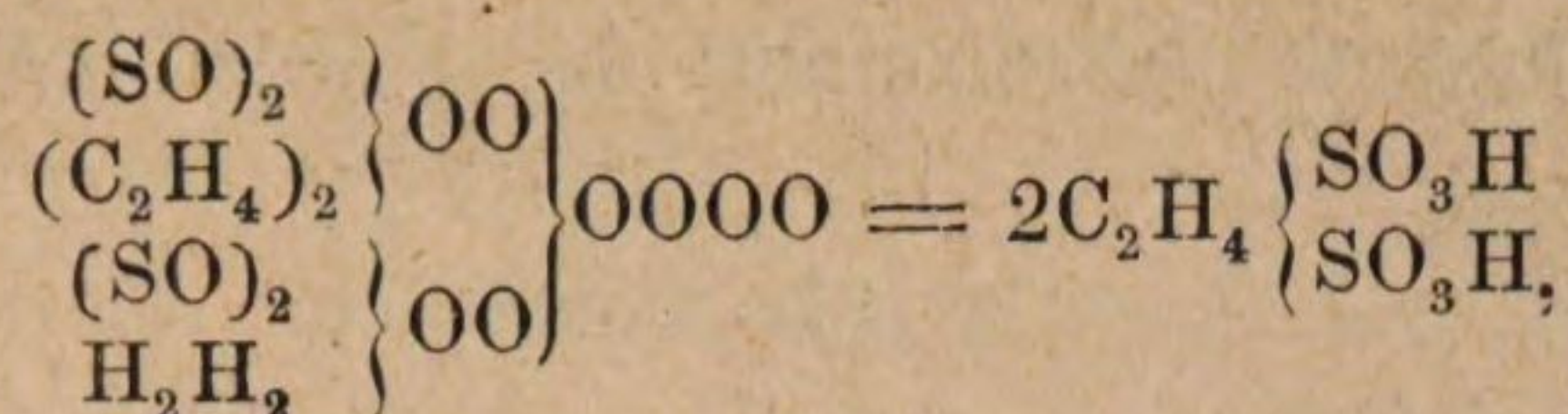


und des Aethylmercaptans



Augenscheinlich verläuft in diesem Falle die Oxydation in anderer Weise, wie bei den gewöhnlichen Alkoholen; es wird nicht der Wasserstoff des Radicales durch Sauerstoff substituirt und dadurch eine Säure gebildet, sondern der Schwefel wird zur schwefligen Säure oxydirt und der typische Wasserstoff derselben in einem Arme durch ein Alkoholradical vertreten.

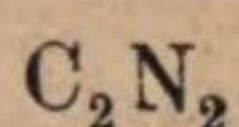
Wird in einem Arme der schwefligen Säure der typische Wasserstoff durch Aethylen ersetzt, so erhält man die Zusammensetzung der Aethylendisulfonsäure



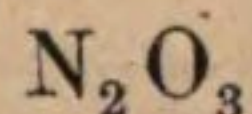
welche ein weiteres Beispiel dafür liefert, wie sich die Schwefelverbindungen auf den Typus der Oxalsäure zurückführen lassen.

Es lässt sich daher erwarten, dass derartige Versuche mit der Zeit auch bei den übrigen Schwefelverbindungen, z. B. bei der Aethion- und Isäthionsäure gelingen werden, und dass das Räthsel ihrer rationalen Zusammensetzung auch ohne atomistische Voraussetzungen wird gelöst werden können.

15) Stickstoffhaltige organische Verbindungen. Die einfachste stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindung ist das Cyan. In zwei Volumen seines Dampfes sind 2 mechanische Aequivalente Kohlenstoff und ebensoviel mechanische Aequivalente Stickstoff mit einander verbunden. Die Zusammensetzung des Cyans wird daher durch die Formel



ausgedrückt. Da nach unseren bisherigen Annahmen der Kohlenstoff zweiwerthig und der Stickstoff dreiwerthig ist, so liess sich erwarten, dass die einfachste Verbindung dieser Elemente nach chemischen Aequivalenten oder nach dem Typus des salpetrigsauren Anhydrids

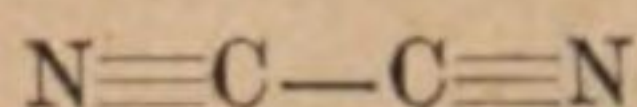


gebildet sein würde und auf zwei Aequivalente des dreiwerthigen Elementes drei Aequivalente des zweiwerthigen in sich enthalten würde. Statt dessen finden sich die verschiedenwerthigen Bestandtheile des Cyans nach gleichen mechanischen Aequivalenten in denselben verbunden. Es gelingt auch nicht, das Cyan als eine Verbindung höherer Ordnung aufzufassen, in welcher die Werthigkeit der Elemente gewahrt wäre.

Das Cyan ist scheinbar eine Ausnahme von den allgemeinen Grundsätzen unserer Theorie; ist diese Ausnahme aber zugleich eine Widerlegung derselben? Wir glauben es nicht. Derartige Ausnahmen haben wir bereits bei einigen anderen Verbindungen der dreiwerthigen Körper angetroffen; sie deuten wohl auf eine Lücke in unserer Theorie hin, ohne sie deshalb in ihren mechanischen Grundsätzen zu erschüttern.

Am allerwenigsten darf aber daraus auf eine Rechtfertigung der Strukturtheorie geschlossen werden. Zwar gibt diese eine scheinbar

einfache Erklärung für die Struktur des Cyans, indem sie nach der Formel



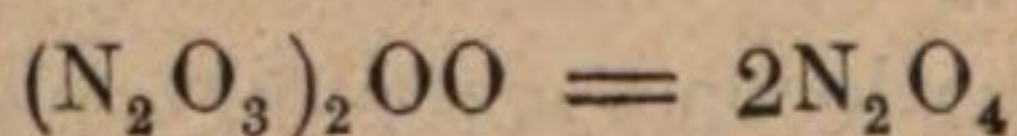
die beiden Kohlenstoffatome einfach mit einander verbunden voraussetzt und den Rest der Affinitäten durch den dreiwertigen Stickstoff gesättigt sein lässt. Diese atomistischen Voraussetzungen genügen aber bereits, um die Unhaltbarkeit der Strukturtheorie zu begründen, und ausserdem können die Mängel der einen Theorie nicht dazu dienen, um die Unwahrscheinlichkeiten einer anderen zu beweisen.

Das Cyan entsteht nicht durch eine directe Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff, sondern durch die Zersetzung höherer Verbindungen; es lässt sich daher als ein Rest von solchen chemischen Processen auffassen, bei welchen seine Bestandtheile in einem Verhältnisse nachbleiben, dass sie keine andere Verbindung bilden können. Vielleicht liegt darin schon eine hinreichende Erklärung für die abnorme Zusammensetzung des Cyans.

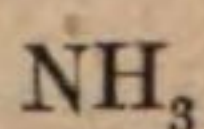
Durch sein chemisches Verhalten stellt sich das Cyan an die Seite der Halogene. Seine höheren Verbindungen lassen sich daher als nach dem Typus der Verbindungen dieser letzteren gebildet auffassen, wodurch man zu der in der Chemie schon häufig aufgeworfenen Frage geleitet wird: ob die Halogene nicht selbst, wie das Cyan, zusammengesetzt seien. In dieser Unkenntniss unsererseits liegt vielleicht der Schlüssel verborgen, welcher zur Aufklärung der rationellen Zusammensetzung des Cyans erforderlich wäre.

Bei der Ungewissheit, in welcher wir uns in Bezug auf die rationelle Zusammensetzung des Cyans befinden, wäre es zwecklos, auf eine ausführliche Discussion seiner höheren Verbindungen einzugehen; das Ganze bliebe doch ein Gebäude ohne Fundament. Dieser Gegenstand muss daher auf die Zeiten verschoben werden, wo unsere mechanischen Grundsätze, allgemein anerkannt, einen unerschütterlichen Ausgangspunkt der theoretischen Chemie bilden werden.

Der Stickstoff kann in den organischen Verbindungen nicht allein als Bestandtheil des Cyans, sondern auch als Bestandtheil des Nitroyls



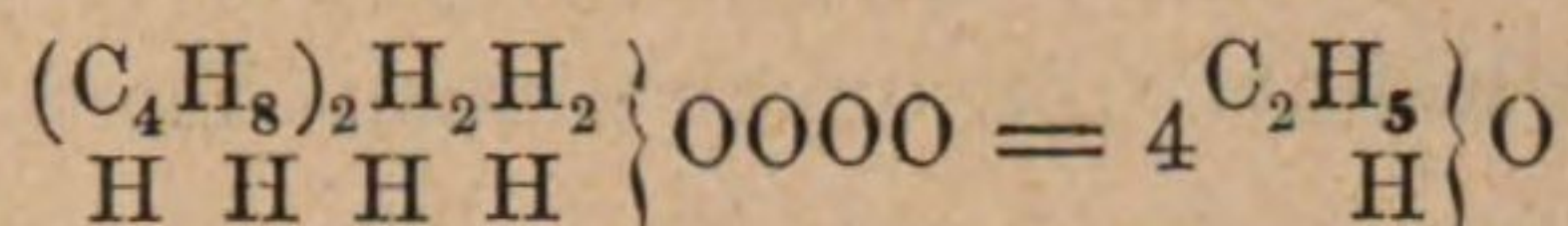
und des Ammoniaks



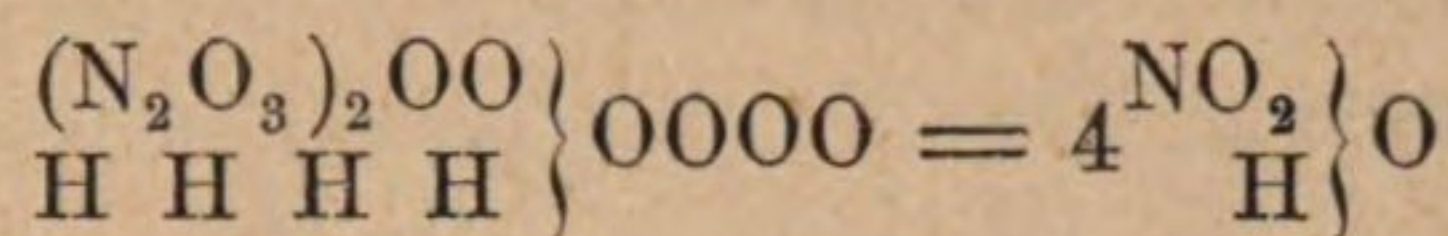
enthalten sein. Das Nitroyl vertritt dabei den Wasserstoff der organischen Verbindungen nach chemisch und mechanisch äquivalenten Mengen,

und die rationellen Formeln der entstehenden Verbindungen lassen sich daher mit Leichtigkeit aufstellen.

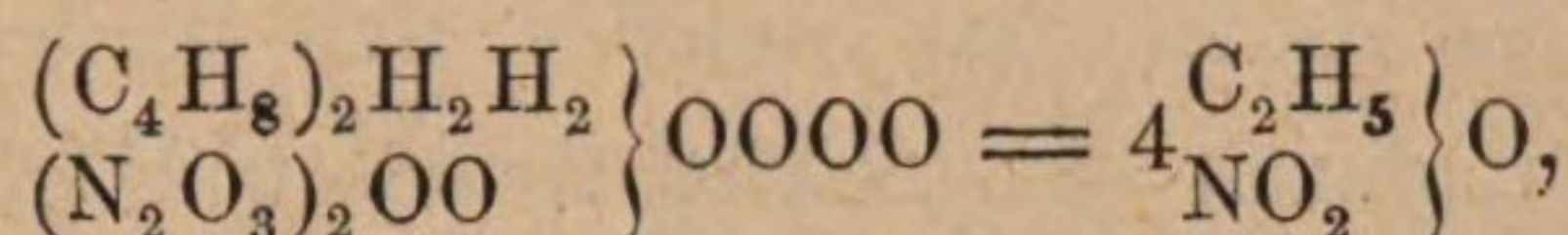
So entsteht z. B., wenn man ein Gemisch von Alkohol



und Salpetersäure



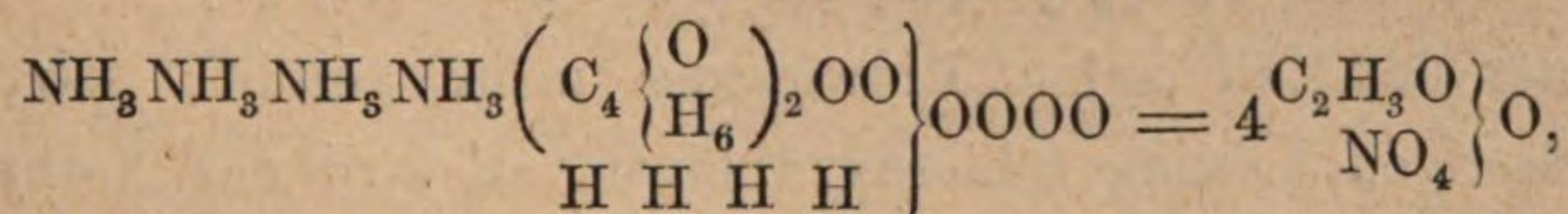
unter Beigabe von etwas Harnstoff destillirt, salpetersaurer Aethyläther



indem das Nitroyl an die Stelle des typischen Wasserstoffs in den Aethylalkohol tritt.

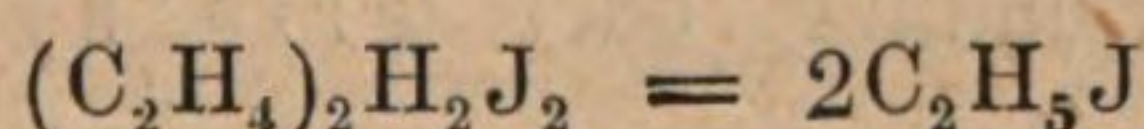
Ebenso kennt man Substitutionsproducte des Sumpfgases, z. B. das Nitroform, in welchem der Wasserstoff desselben durch Nitroyl in derselben Weise substituirt ist, wie durch Chlor im Chloroform.

Die organischen Salze des Ammoniaks sind in derselben Weise gebildet, wie die anorganischen, durch einfache Addition der Bestandtheile, z. B. das essigsaure Ammoniak

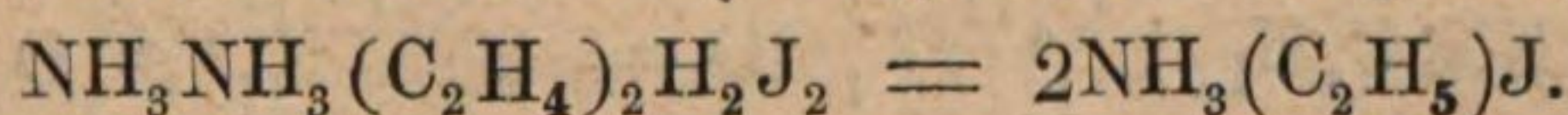


ohne dass die Voraussetzung eines Ammoniums erforderlich wäre.

Das Ammoniak vereinigt sich direct mit Aethylenjodhydrür (Aethyljodid)

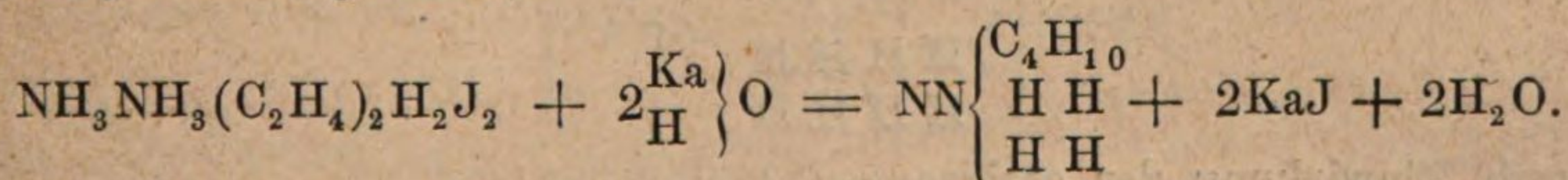


zu Aethyljodidammoniak (Aethylammoniumjodid),



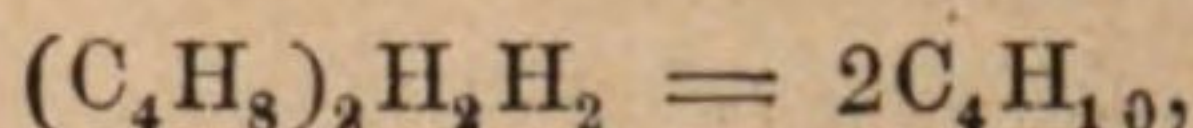
Die Bildung einer ammoniumartigen Verbindung ist auch in diesem Falle völlig unmöglich, weil der dreierwerthige Stickstoff in Ammoniak durch dessen Gehalt an Wasserstoff schon vollständig gesättigt ist.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethyljodidammoniak wird Aethylamin gebildet,



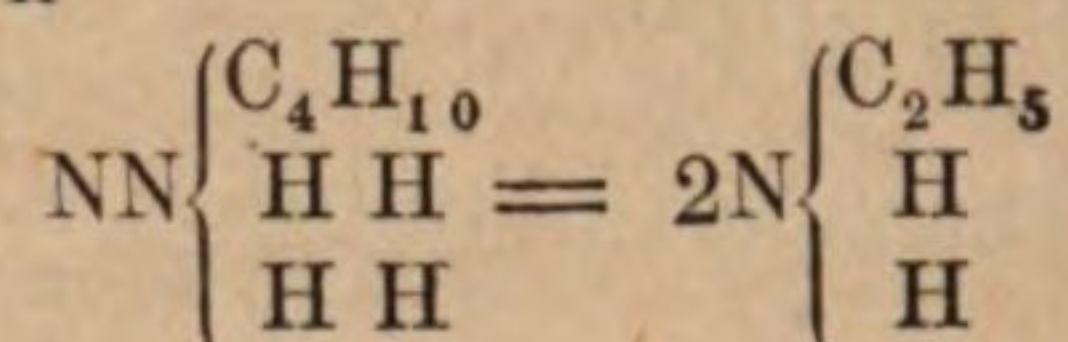
Der innere Vorgang dabei ist augenscheinlich folgender: Durch das Kalium wird das Jod dem Aethyljodid entzogen, der Rest desselben

verwandelt sich — wie wir bereits wissen — in Butylenwasserstoff oder Aethyl

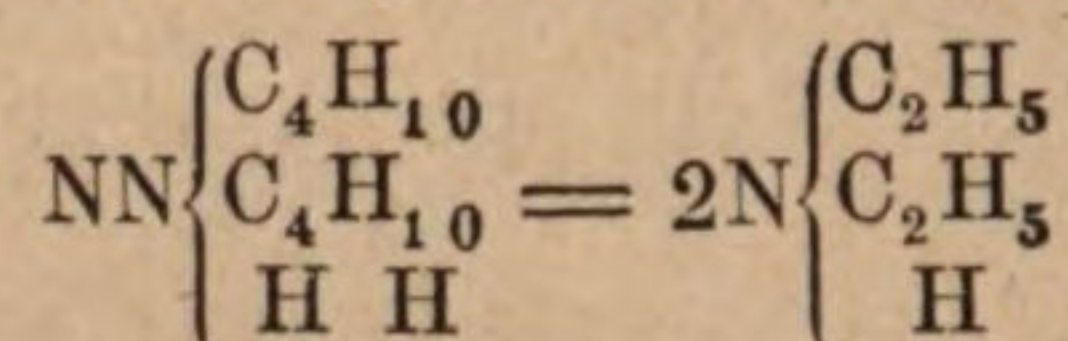


der Sauerstoff des Kalihydrats oxydirt einen Theil des Wasserstoffs im Ammoniak, dessen Stelle durch das gebildete Aethyl eingenommen wird.

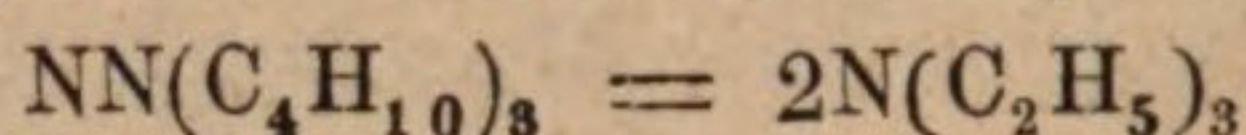
Das Aethylamin



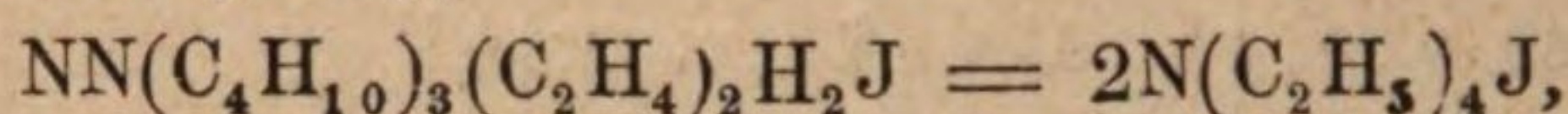
ist ein substituirtes Ammoniak, welches sich wieder mit Aethyljodid vereinigt und dann durch die gleiche Reaction Diäthylamin



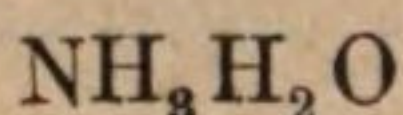
liefert, aus dem in gleicher Weise Triäthylamin



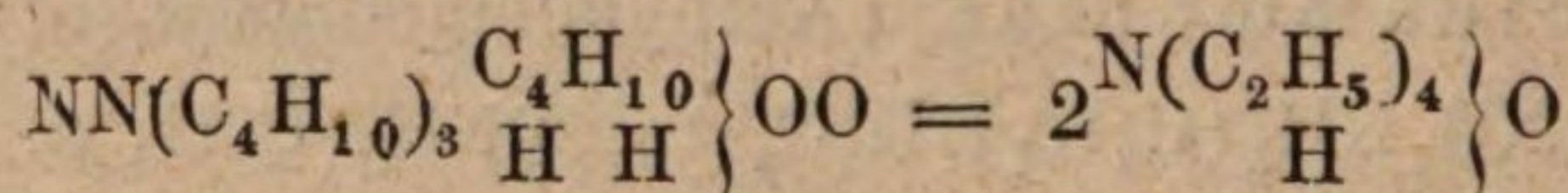
dargestellt werden kann. Dieses Triäthylamin verbindet sich zuletzt wieder mit Aethyljodid und bildet das Aethyljodidtriäthylamin (Teträthylammoniumjodid),



auf welches das Kali keine Einwirkung mehr ausübt; setzt man zu seiner wässrigen Lösung Silberoxyd hinzu, so wird das Aethyljodid in Alkohol umgewandelt, welcher mit dem Triäthylamin eine nach dem Typus des Ammoniakoxydhydrats

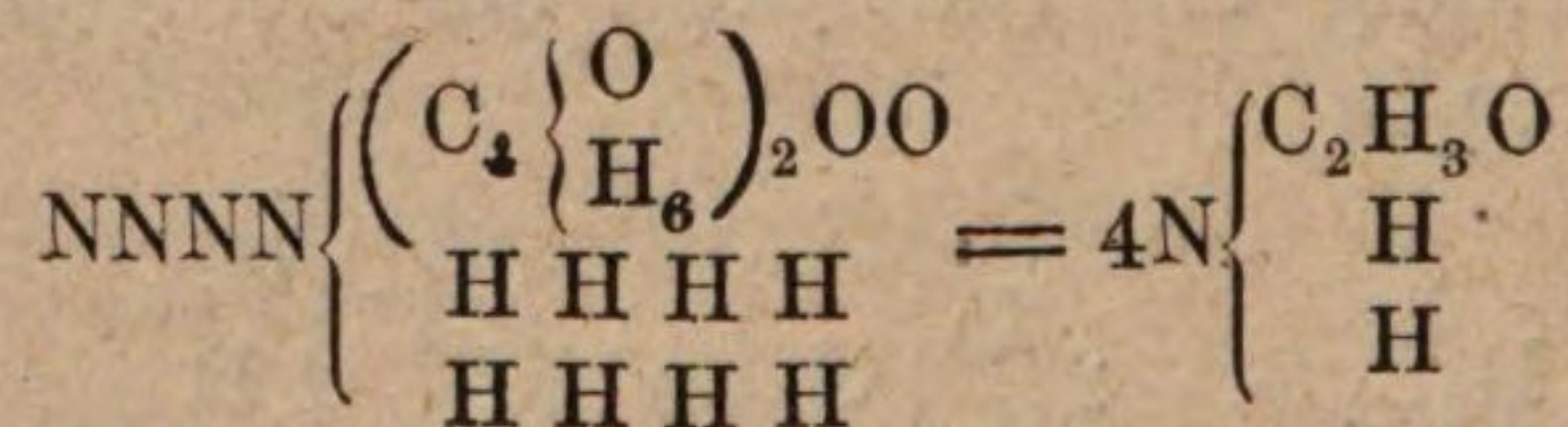


zusammengesetzte Verbindung oder Triäthylaminalkohol (Teträthylammoniumoxydhydrat)

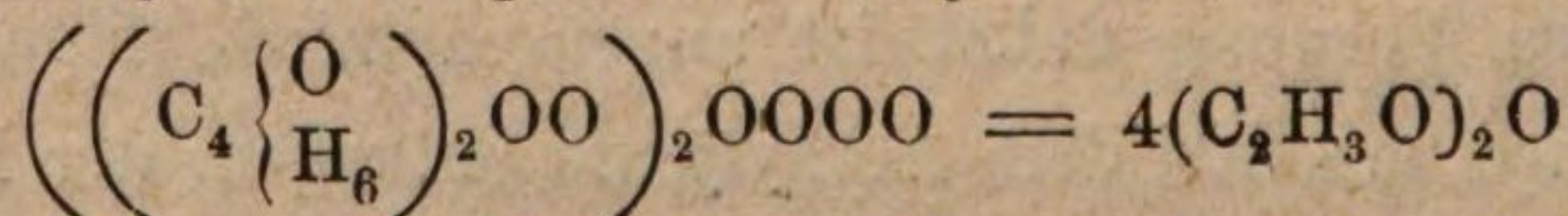


bildet.

Wie durch Alkoholradicale kann der Wasserstoff des Ammoniaks auch durch Säureradicale ersetzt sein. So bildet sich z. B. das Acetamid

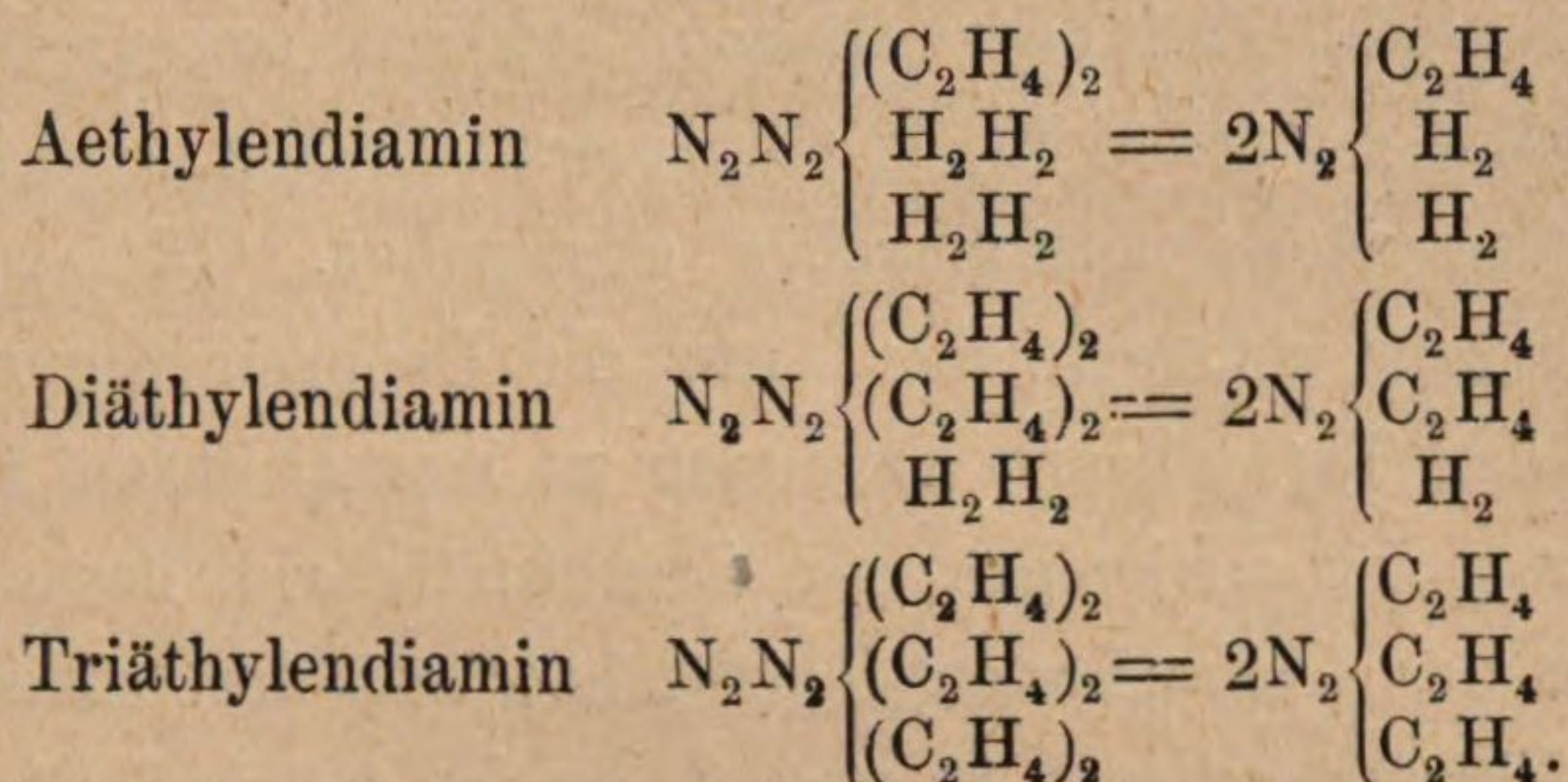


durch Einwirkung des essigsäuren Anhydrids

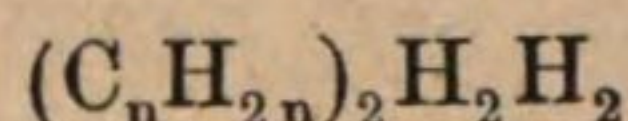


auf Ammoniak. Der ausserradical Sauerstoff des Anhydrids oxydirt einen Theil des Wasserstoffs im Ammoniak und an seine Stelle tritt das Acetyl. Auch in diesem substituirten Ammoniak kann der Rest des Wasserstoffs durch Alkohol- und andere Säureradical ersetzt werden.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} können, wie die Alkoholradical, den Wasserstoff des Ammoniaks substituiren und so Substanzen von basischen Eigenschaften erzeugen. Man kennt vom Aethylen die den Aminbasen, Imidbasen und Nitrilbasen der Alkoholbasen entsprechenden Verbindungen,

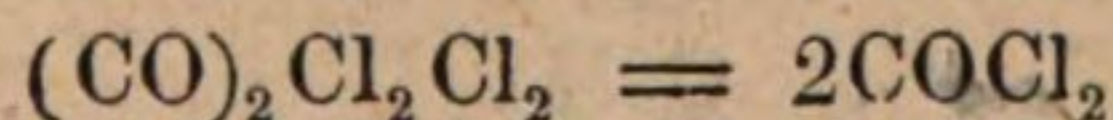


Die Condensation dieser Verbindungen wird durch die Dampfdichtigkeit derselben nachgewiesen. *Hoffmann* fand für das Aethylendiamin die Dampfdichtigkeit gleich 29, welche Zahl dem vierten Theil des nach der obigen Formel berechneten Gewichtes 120 der Verbindung entspricht. Man ersieht daraus, dass die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , ebenso wie sie ihre Verbindungen mit dem Wasserstoff nach dem allgemeinen Typus

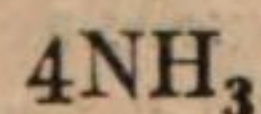


unter beiderseitigen Condensationen bilden, auch nur unter derselben Bedingung den Wasserstoff ersetzen und zugleich eine Condensation der Verbindung, in welche sie substituierend eintreten, veranlassen.

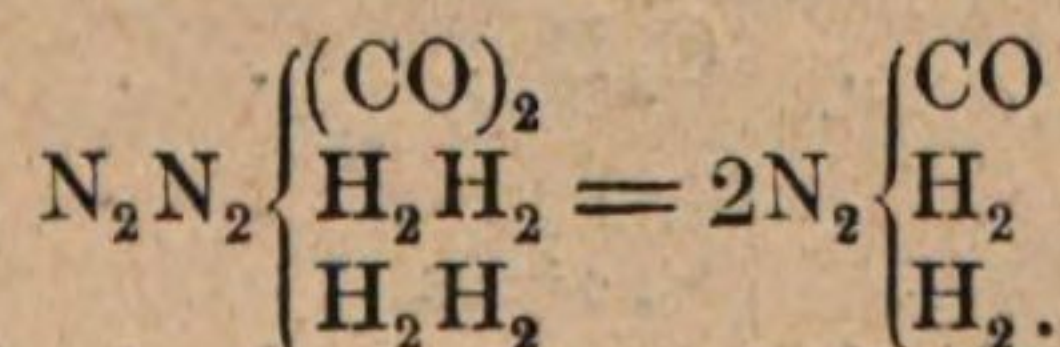
Dasselbe gilt auch für die Radical der zweibasischen Säuren, welche sich von dem Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} durch Substitution des Wasserstoffs ableiten. So entsteht z. B. durch Einwirkung des Phosgen-
gases



auf 4 Aequivalente Ammoniak

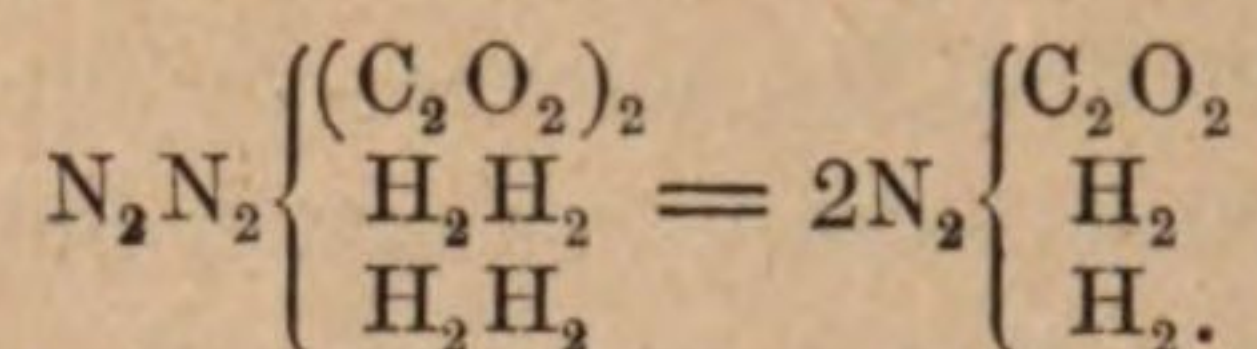


der Harnstoff oder Carbamid



Das Chlor des Phosgengases entzieht dem Ammoniak ein Drittel des Wasserstoffs, dessen Stelle durch das Kohlenoxyd unter Condensation der Verbindung eingenommen wird.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks statt durch Kohlenoxyd durch das Radical der Oxalsäure ersetzt, so entsteht das Oxamid



Auch in diesem substituirten Harnstoffen kann der Rest des Wasserstoffs noch weiter durch Alkohol- und Säureradicale ersetzt werden.

Die Mannigfaltigkeit der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen gestattet es uns nicht, in den engen Grenzen eines Paragraphen auf diesen Gegenstand ausführlicher einzugehen. Die wenigen mitgetheilten Formeln genügen aber, um die Uebereinstimmung unserer Theorie mit der Typentheorie erkennen zu lassen, deren Formeln den grossen Vorzug vor denjenigen der Strukturtheorie besitzen, dass sie als Ausdruck der beobachteten Thatsachen auf der sicheren Grundlage der Erfahrung ruhen. Unsere Formeln unterscheiden sich von den Formeln der Typentheorie nur dadurch, dass sie zweifache und vierfache Gewichtsmengen darstellen, indem sie als Bild der inneren Bewegungen darauf Anspruch machen, nicht allein Umsetzungsformeln, sondern auch zugleich Constitutionsformeln zu sein.

16) Die Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ und deren Verbindungen. Ausser den Kohlenwasserstoffen erster Ordnung C_nH_{2n} und den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_2\text{H}_2\text{H}_2 = 2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, kennt man noch eine dritte Reihe wasserstoffärmerer oder kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung durch die allgemeine, empirische Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ausgedrückt werden kann. Zu dieser Reihe werden gerechnet:

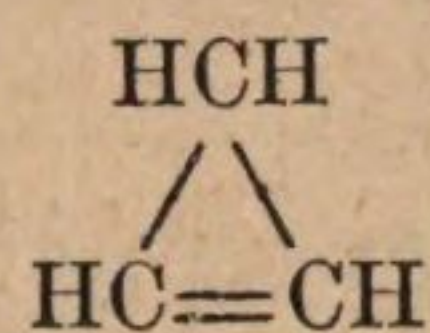
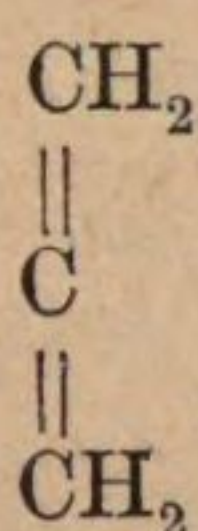
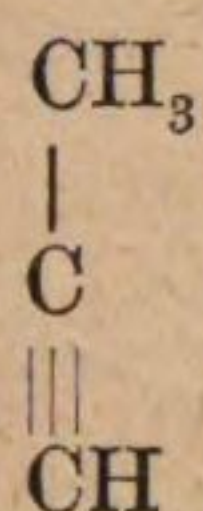
				Siedpunkt
Acetylen	C_2H_2		—	—
Allylen	C_3H_4		—	—
Crotonylen	C_4H_6		18 ⁰	
Valerylen	C_5H_8		45	
Hexoylen	$\left\{ \text{C}_6\text{H}_{10} \right.$		80	
Diallyl			59	
Oenanthyliden	C_7H_{12}		107	
Capryliden	C_8H_{14}		133	
Decenylen	$\left\{ \text{C}_{10}\text{H}_{18} \right.$		165	
Rutylen			150	

		Siedpunkt
Benylen	$C_{15}H_{28}$	225
Cetenylen	$C_{16}H_{30}$	280.

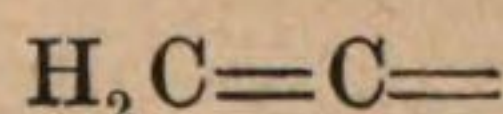
Es handelt sich jetzt darum, die rationelle Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe zu ermitteln. Nichts Leichteres als dieses für die Strukturtheorie; sie lässt die Kohlenstoffatome etwas mehr zusammenrücken und behält die erforderlichen freien Affinitäten nach. So gibt sie dem Acetylen die Formel



was so viel bedeuten soll, dass die Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten sich gegenseitig neutralisiren und durch zwei freibleibende Affinitäten den Wasserstoff in der Verbindung fesseln. Für das Allylen, (C_3H_4) , werden bereits drei Modificationen



als möglich erachtet, obgleich Allylene von verschiedener Constitution bis jetzt mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen worden sind. Andererseits werden die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} in der Strukturtheorie auch als ungesättigte Verbindungen aufgefasst und demnach dem Acetylen die Formel

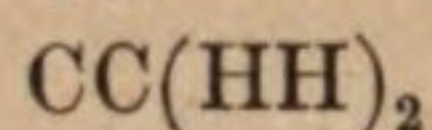


gegeben, für das Allylen aber bei Annahme ungesättigter Bindungseinheiten nicht weniger als sechs verschiedene Modificationen als möglich vorausgesetzt.

Die höheren Glieder der Reihe C_nH_{2n-2} sind zum Glück für die Strukturtheorie noch wenig untersucht, und diese hat sich daher nicht veranlasst gesehen, für sie besondere rationelle Formeln aufzustellen, denn sonst müsste nach ihrer Verfahrungsweise die Zahl der möglichen Isomeren sich fast in's Unbegrenzte steigern.

Wir besitzen nun nicht dieselben Mittel wie die Strukturtheorie, um alle beobachteten Erscheinungen zu erklären. Wir können weder die Kohlenstoffatome nach Bedürfniss zusammendrängen oder auseinanderücken, noch gestattet unsere Theorie die Annahme ungesättigter Verbindungen. Wir sind an bestimmte Gesetze gebunden, welche bei der Aufstellung der rationellen Formeln berücksichtigt werden müssen. Für uns steht zunächst fest, dass das mechanische Aequivalent des

Kohlenstoffs, $C=12$, zweiwerthig ist. Daher gibt es nur eine Reihe von Kohlenwasserstoffen erster Ordnung, die der Methylenreihe C_nH_{2n} , weil sie stets doppelt so viel mechanische Aequivalente Wasserstoff als Kohlenstoff in sich enthalten. Wie aber die wasserstoffreicheren Verbindungen der Sumpfgasreihe, $(C_nH_{2n})_2H_2H_2$, sich als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasserstoff erwiesen haben, ebenso können die wasserstoffärmeren oder kohlenstoffreicheren Kohlenstoffwasserstoffe nach unserer Theorie nur Verbindungen derselben normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Kohlenstoff sein. Und in der That findet es sich, wenn wir in der verdoppelten Formel des Methylen

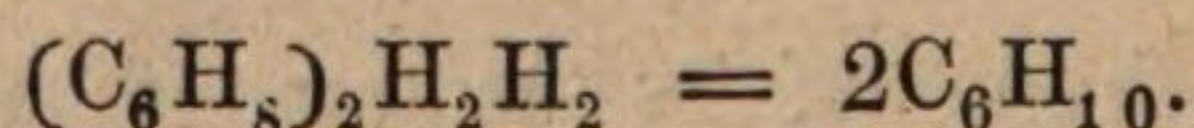


den Wasserstoff der Reihe nach durch die Formeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ersetzen, dass wir zu den rationellen Formeln aller Verbindungen der Acetylenreihe gelangen.

				Siedpunkt
Acetylen	$CC(CH_2)_2$	$= 2C_2H_2$		—
Allylen	$CC(C_2H_4)_2$	$= 2C_3H_4$		—
Crotonylen	$CC(C_3H_6)_2$	$= 2C_4H_6$		18°
Valerylen	$CC(C_4H_8)_2$	$= 2C_5H_8$		45
Hexoylen	$CC(C_5H_{10})_2$	$= 2C_6H_{10}$		80
Oenanthyliden	$CC(C_6H_{12})_2$	$= 2C_7H_{12}$		107
Capriliden	$CC(C_7H_{14})_2$	$= 2C_8H_{14}$		133
Decenylen	$CC(C_9H_{18})_2$	$= 2C_{10}H_{18}$		165
Benylen	$CC(C_{14}H_{28})_2$	$= 2C_{15}H_{28}$		225
Cetenylen	$CC(C_{15}H_{30})_2$	$= 2C_{16}H_{30}$		280.

Wir erkennen aus diesen Formeln, dass die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe $CC(C_nH_{2n})_2$ als Methylene, in welchen der Wasserstoff durch eine Verbindung C_nH_{2n} ersetzt ist, oder als Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe mit dem zweiwerthigen Kohlenstoff nach dem Wassertypus angesehen werden können.

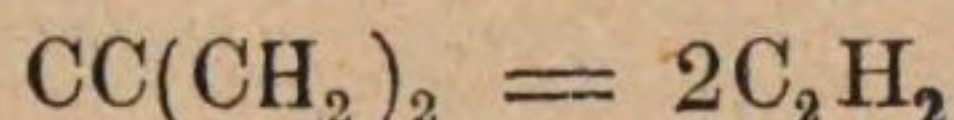
In unserer Reihe fehlen noch das Diallyl und das Rutylen. Das Diallyl gehört überhaupt nicht in die Acetylenreihe, sondern ist, wie wir sogleich nachweisen werden, ein aus der Vereinigung des Allylens mit Wasserstoff hervorgehendes Alkoholradical



Für das mit dem Decenylen isomere Rutylen bleibt es noch ungewiss, ob es ebenfalls als ein Alkoholradical aufzufassen ist, oder ob seine Verschiedenheit durch die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n} hervorgebracht wird.

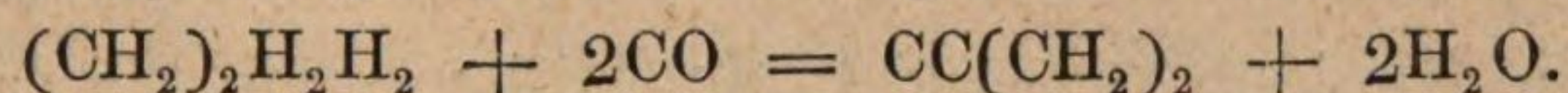
Die Richtigkeit der von uns für die Verbindungen der Acetylenreihe aufgestellten rationellen Formeln wird sowohl durch das physikalische wie durch das chemische Verhalten dieser Verbindungen bestätigt.

Das Acetylen ist die einzige Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, welches sich durch directe Vereinigung dieser beiden Elemente bildet; es entsteht, wenn man mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie in einer Atmosphäre von Wasserstoff zwischen zwei Kohlenspitzen einen Flammenbogen erzeugt. Die durch den galvanischen Strom losgerissenen Kohlenstofftheile befinden sich augenscheinlich nicht mit einer hinreichenden Menge von Wasserstoff in unmittelbarer Berührung, um sich mit denselben vollständig zu vereinigen, sondern es wird nur theilweise Methylen gebildet, welches sich dann sogleich mit dem noch freien Kohlenstoff zu Acetylen



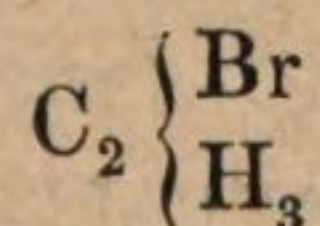
verbindet. Das so gebildete Acetylen ist ein farbloses Gas, dessen Dichtigkeit 13, unserer Theorie entsprechend, ein Viertel von dem nach obiger Formel berechneten Gewichte 52 der Verbindung beträgt.

Nicht weniger interessant in theoretischer Beziehung ist eine von *Olding* beobachtete Synthese des Acetylens, wenn Kohlenoxyd und Sumpfgas durch eine glühende Röhre geleitet werden,

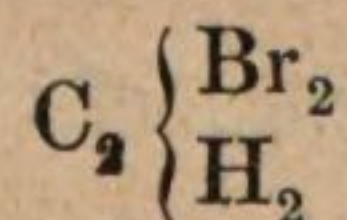


Auch hier ist der Vorgang ganz klar. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds oxydirt zu Wasser den extraradicalen Wasserstoff des Sumpfgases, dessen Stelle durch den Kohlenstoff unter Bildung von Acetylen eingenommen wird.

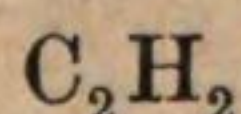
Wird dem Monobromäthylen



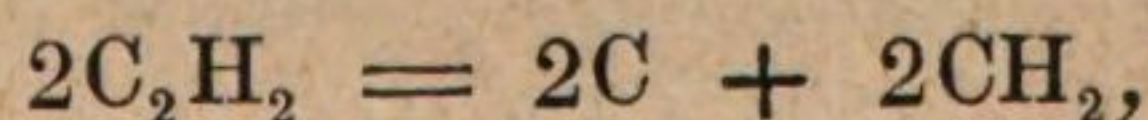
oder dem Bibromäthylen



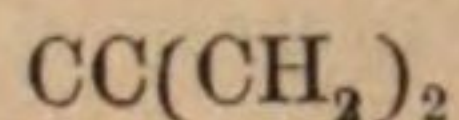
durch geeignete Reactionen Bromwasserstoff oder Brom ohne Ersatz entzogen, so entsteht ebenfalls Acetylen. Der nachbleibende Rest



ist, als abnorm gebildet, nicht existenzfähig und zerfällt daher in Kohlenstoff und Methylen

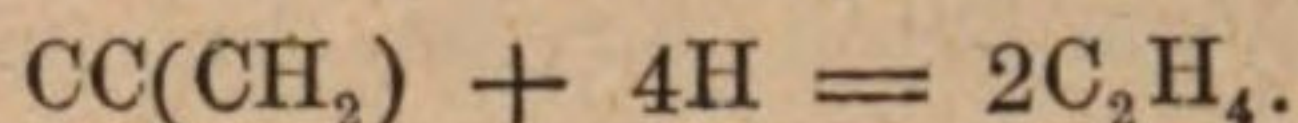


die sich jedoch sofort wieder zu Acetylen



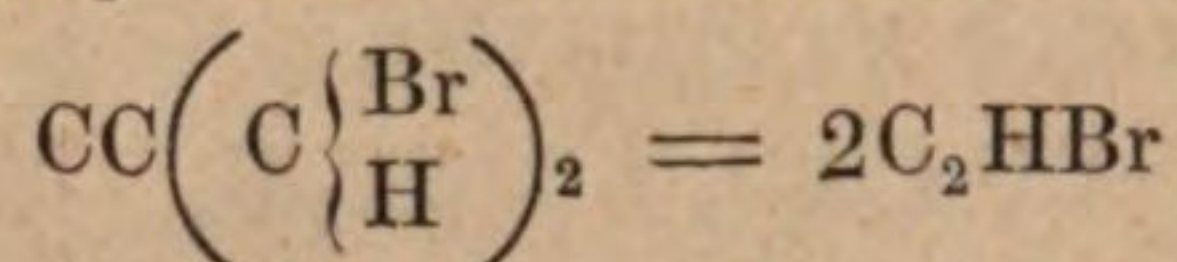
vereinigen.

Umgekehrt kann Acetylen durch directe Vereinigung mit nas-
cirendem Wasserstoff in Aethylen übergeführt werden,



Der Wasserstoff verbindet sich dabei mit dem extraradicalen Kohlen-
stoff des Acetylen zu Aethylen, während das in Freiheit gesetzte
Methylen sich ebenfalls in Aethylen umwandelt.

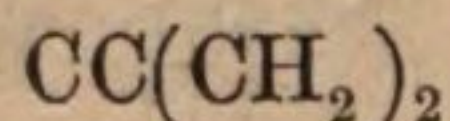
Wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} , so kann auch in dem
Acetylen der Wasserstoff durch eine chemisch äquivalente Menge eines
Halogens ersetzt werden. So kennt man ein Monobromacetylen,
dessen Zusammensetzung durch die rationelle Formel



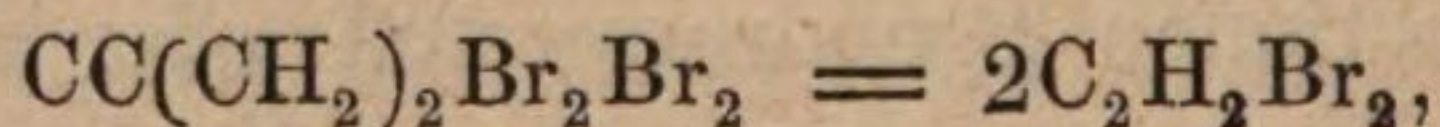
ausgedrückt wird.

Mit Brom vereinigt sich das Acetylen zu Di- und Tetrabromid,
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$. Da jedoch nach unserer Theorie, nicht
allein für die Elemente, sondern auch für die zusammengesetzten Kör-
per das Gesetz besteht, dass sie sich nur nach chemischen Aequiva-
lenten mit einander vereinigen können, so erscheint in theoretischer
Beziehung die Existenz von zwei Bromadditionsproducten des Acetylen
als unmöglich. Der Widerspruch erklärt sich jedoch auf sehr einfache
Weise durch die Annahme, dass die Addition des Broms — und
Aehnliches findet sich bei den aromatischen Verbindungen wieder —
ein Mal an das in dem Acetylen enthaltene Methylen, ein anderes
Mal an das auf diese Weise gebildete Acetylendibromid erfolgt.

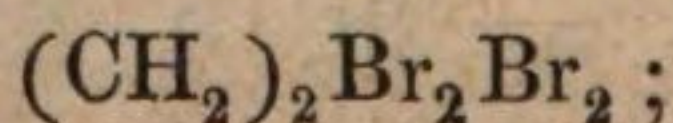
Nehmen wir an, dass das in dem Acetylen



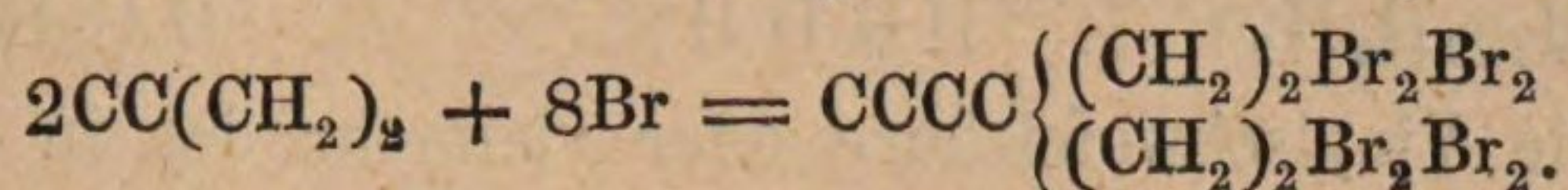
enthaltene Methylen mit einer chemisch äquivalenten Menge Brom
verbunden ist, so erhalten wir zunächst für das Acetylendibromid die
Formel



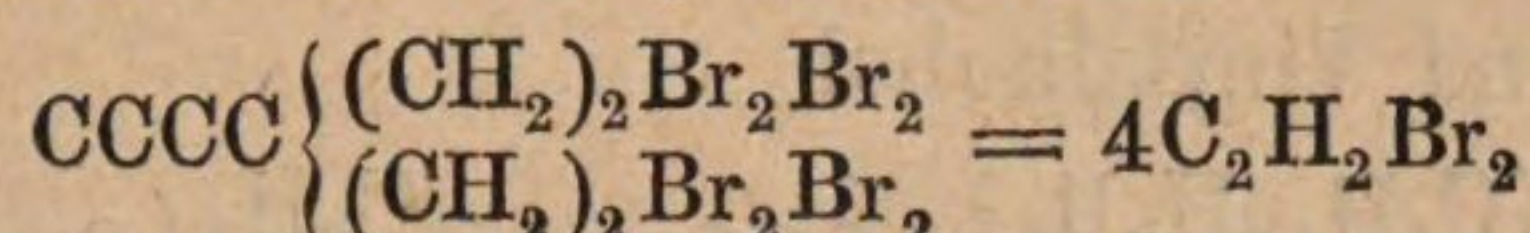
welche jedoch in einem zweifachen Widerspruche mit unserer Theorie
steht. Erstens dadurch, weil nach ihr die beiden mechanischen Aequi-
valente des Kohlenstoffs CC in Verbindung wären mit einer mechanisch
doppelt so grossen Quantität Methylenbromid



zweitens weil dieses Methylenbromid als ein zusammengesetzter Körper einwerthig ist und daher den zweiwerthigen Kohlenstoff nicht vollständig sättigen kann. Alle diese Widersprüche lösen sich aber, wenn wir die Reaction auf zwei Aequivalente Acetylen beziehen,

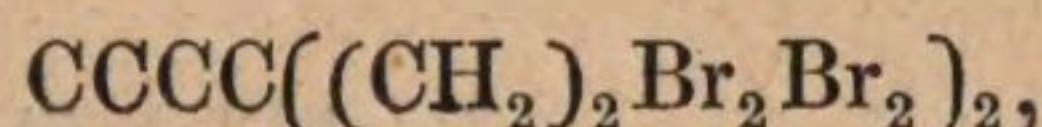


Die neue Formel des Acetylendibromids

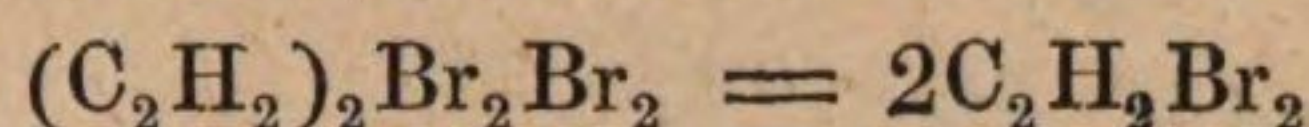


stellt uns eine völlig normale nach dem Wassertypus gebildete Verbindung dar, in welcher der Kohlenstoff mit einer im freien Zustande chemisch äquivalenten, in der Verbindung aber mechanisch äquivalenten Menge des Methylenbromids vereinigt ist.

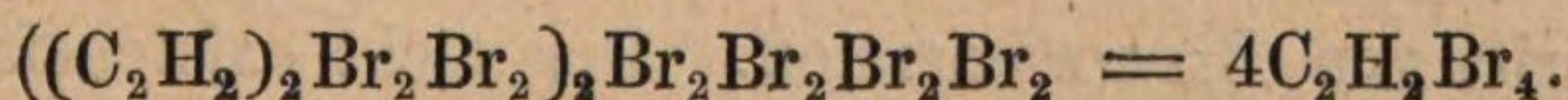
Das Acetylendibromid



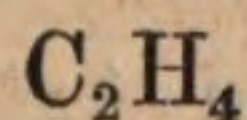
für welches wir auch, seine rationelle Zusammensetzung als bekannt vorausgesetzt, die vereinfachte Formel



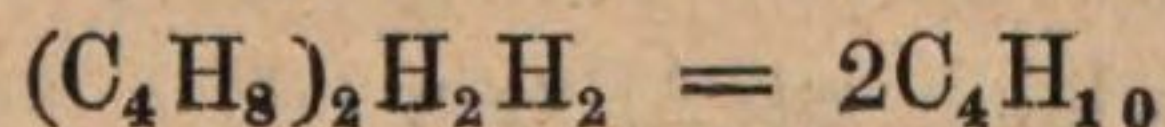
benutzen können, lässt sich als ein Methylen betrachten, in welchem der Wasserstoff durch Methylenbromid ersetzt ist, und kann sich daher, wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , weiter mit Brom vereinigen und zwar nach gleichen mechanischen Aequivalenten und unter Condensation beider Bestandtheile; es bildet dann das Acetylentetrbromid



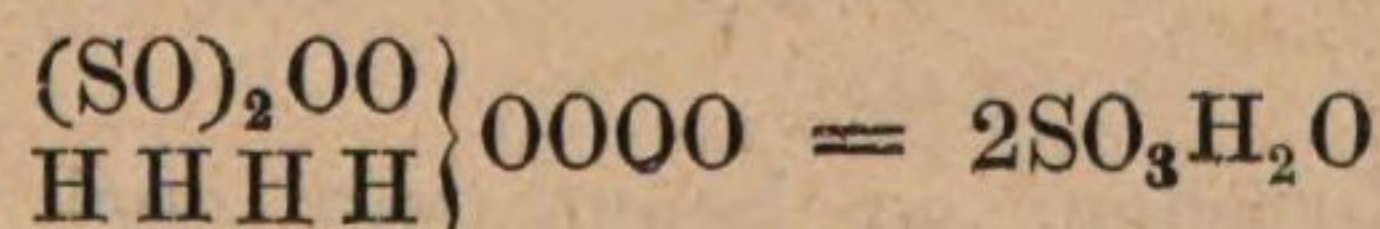
Ebenso wie das Aethylen



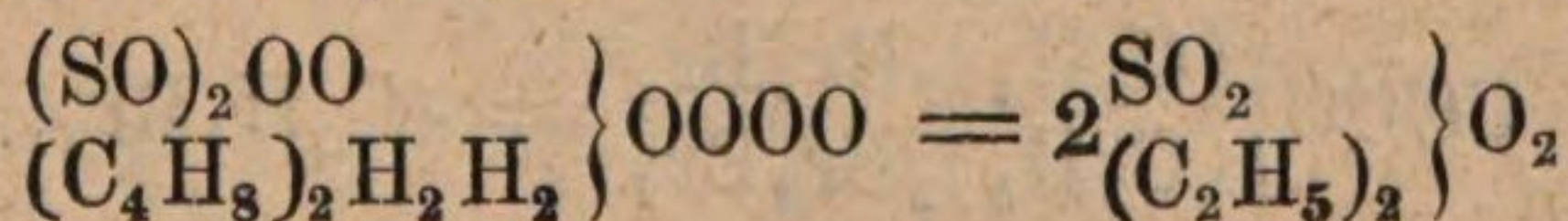
unter vorangehender Bildung eines Alkoholradicales, des Aethyls,



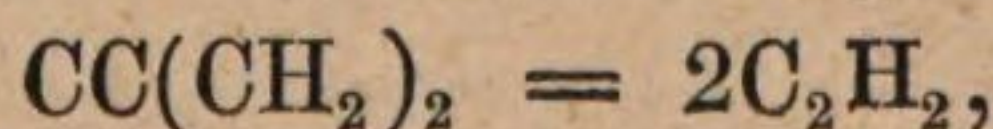
sich mit Schwefelsäure



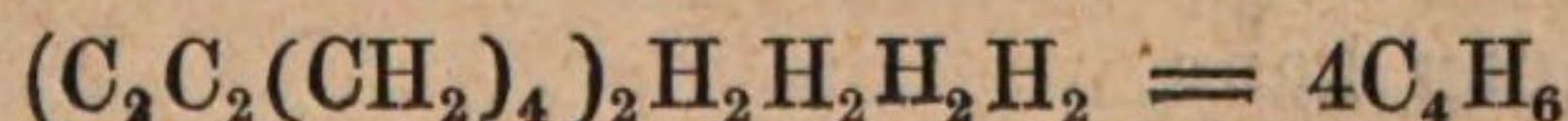
zu schwefelsaurem Aethyläther



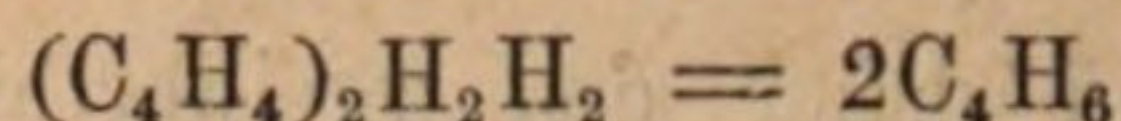
vereinigt, so verbindet sich auch das Acetylen



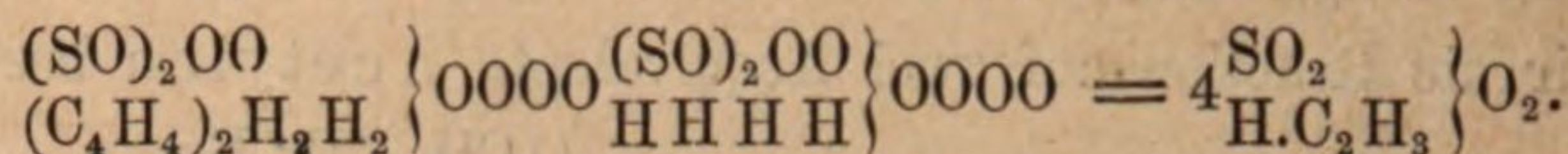
indem es zuvor das noch unbekannte Radical Vinyl



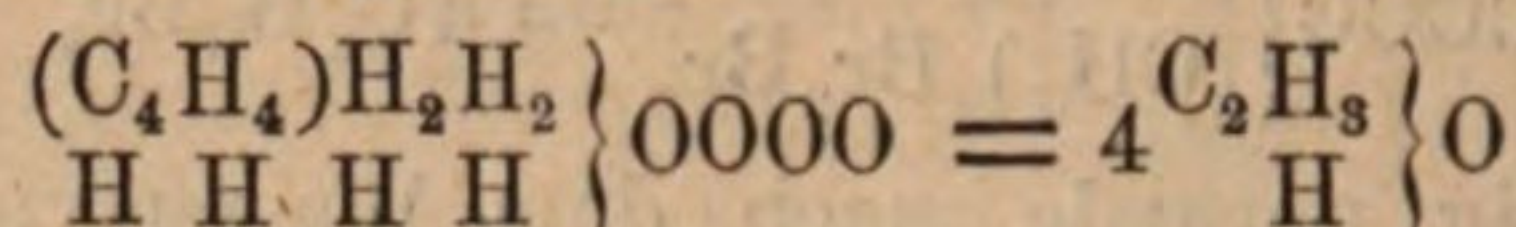
bildet, wofür wir die vereinfachte Formel



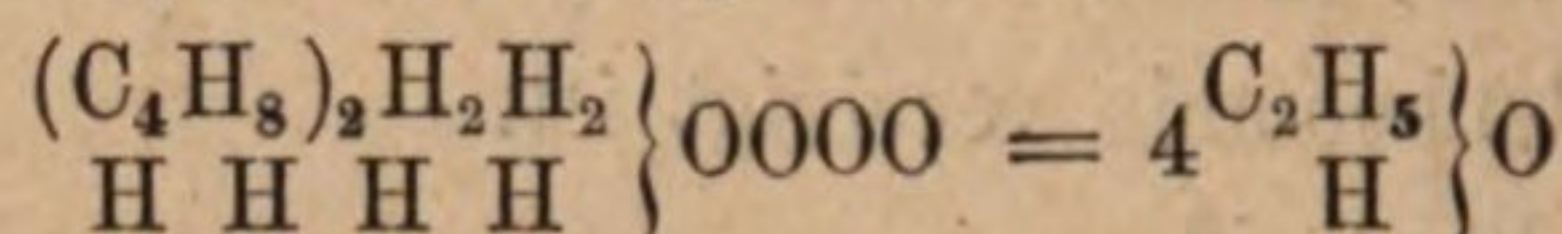
benutzen wollen, mit Schwefelsäure zu Vinylschwefelsäure



Wird die Vinylschwefelsäure oder vielmehr der in ihr enthaltene schwefelsaure Vinyläther mit Wasser gekocht, so tritt eine Zersetzung in Schwefelsäure und Vinylalkohol

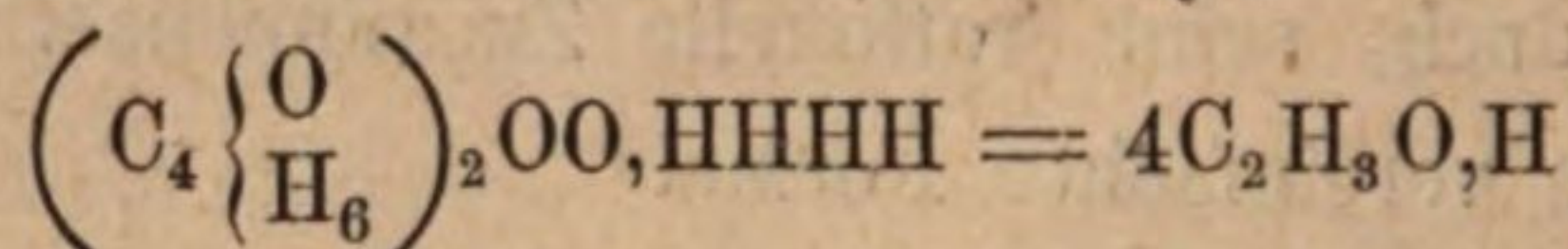


ein, ganz in derselben Weise, wie man unter gleichen Umständen aus schwefelsaurem Aethyläther Aethylalkohol

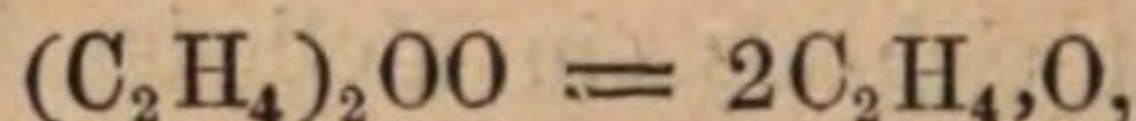


erhält.

Der Vinylalkohol ist isomer mit Aldehyd

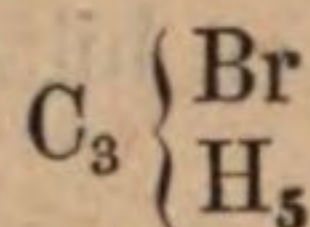


und mit Aethylenoxyd

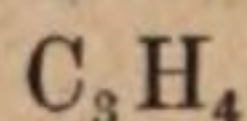


worüber unsere Formeln hinreichend Rechenschaft geben.

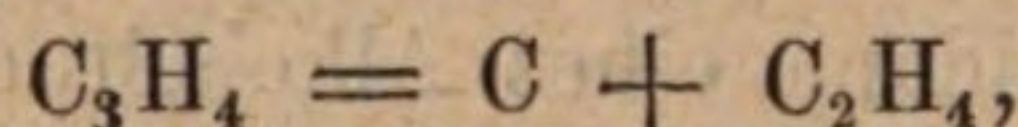
In ähnlicher Weise leitet sich von dem Allylen eine Reihe von Verbindungen ab. Das Allylen entsteht aus Monobrompropylen



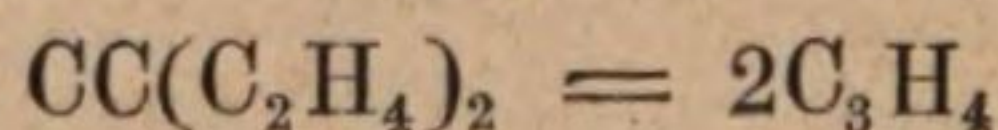
durch Austritt von Bromwasserstoff. Der nicht existenzfähige Rest



zerfällt dabei in Kohlenstoff und Aethylen

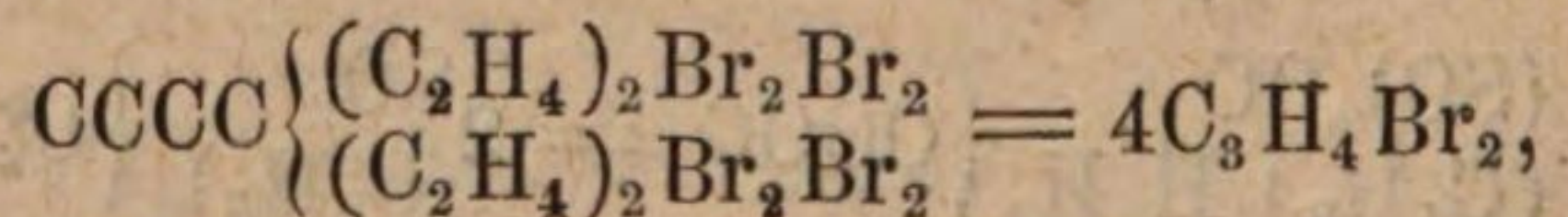


welche sich jedoch sogleich zu Allylen

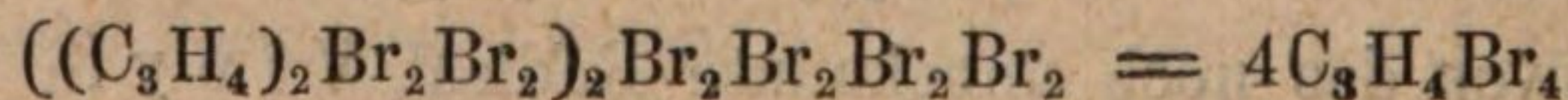


vereinigen.

Wie für das Acetylen, so kennt man auch für das Allylen ein Dibromid



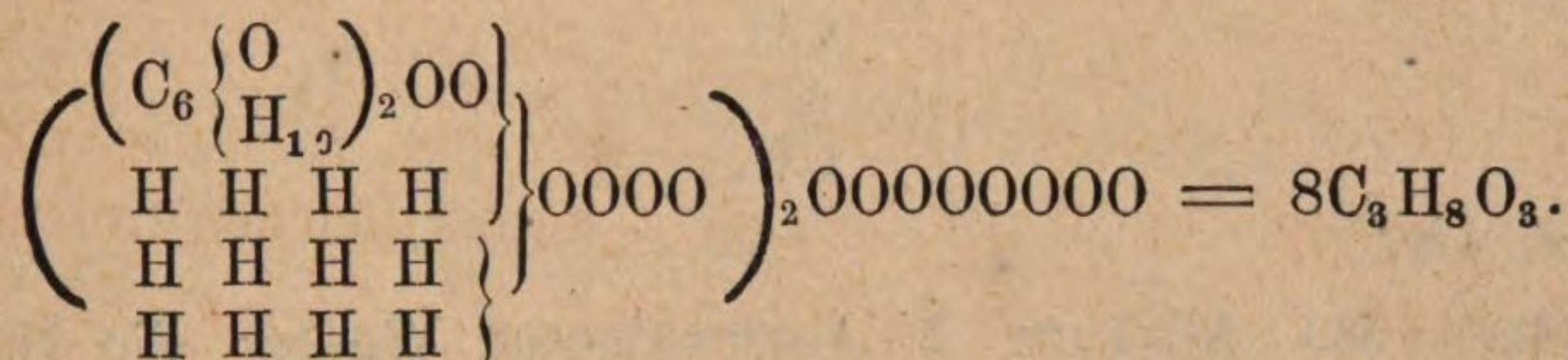
ebenso ein Tetrabromid, dessen Zusammensetzung durch die vereinfachte Formel



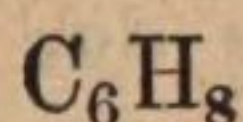
ausgedrückt werden kann.

Ein Zusammenhang zwischen dem Allylen und den sogenannten Allylverbindungen ist bis jetzt — obgleich ein solcher unzweifelhaft besteht — experimentell noch nicht nachgewiesen, weil der Ausgangspunkt bei der Darstellung aller Allylverbindungen das Allyljodid, C_3H_5J , ist, welches seinerseits durch Einwirkung von Phosphorjodür auf Glycerin entsteht.

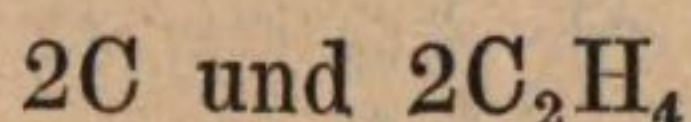
Die vollständig entwickelte Formel des Glycerins ist nach unserer Theorie



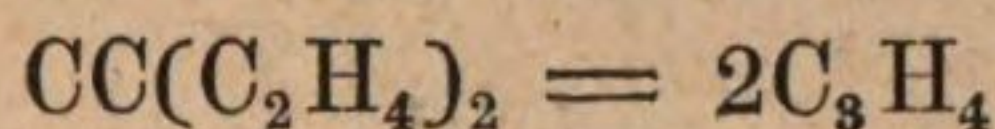
Wird dieser Verbindung durch die Einwirkung des Phosphorjodürs Sauerstoff und Wasserstoff entzogen, so bleibt ein nicht existenzfähiger Rest



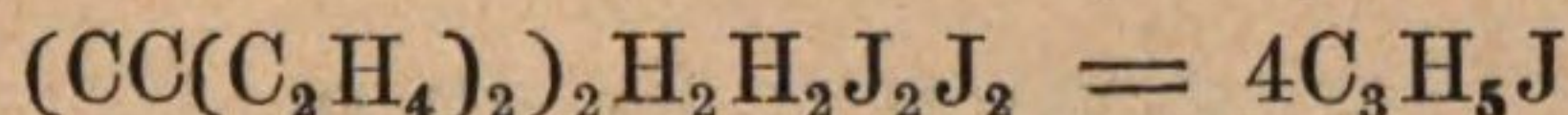
nach, welcher sich in Kohlenstoff und Aethylen



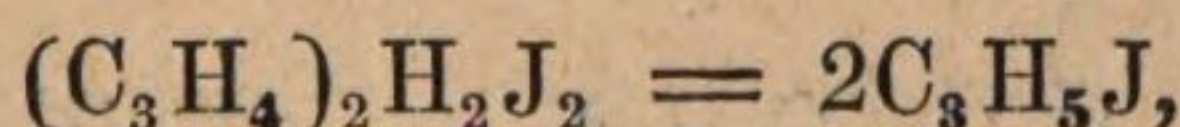
spaltet, aus deren Wiedervereinigung auch in diesem Falle Allylen



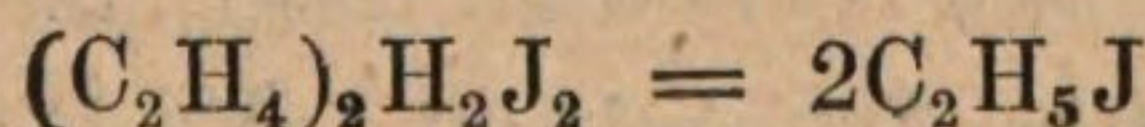
entsteht. Dieses Allylen verbindet sich im statu nascendi mit dem zugleich gebildeten Jodwasserstoff zu Allylenjodhydrür



oder vereinfacht

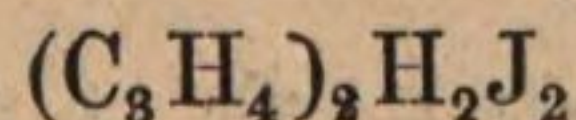


welches in der Chemie als Allyljodid bezeichnet wird, ganz ebenso wie das Aethylenjodhydrür

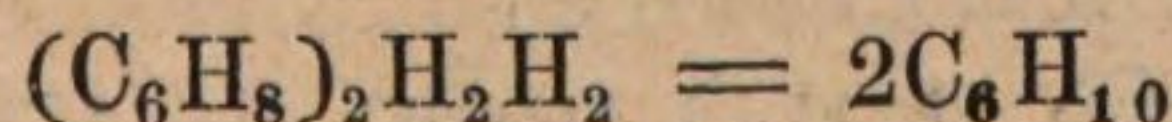


bisher als Aethyljodid aufgefasst worden ist.

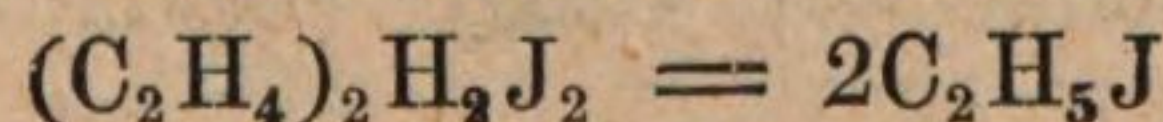
Wird dem Allyljodid



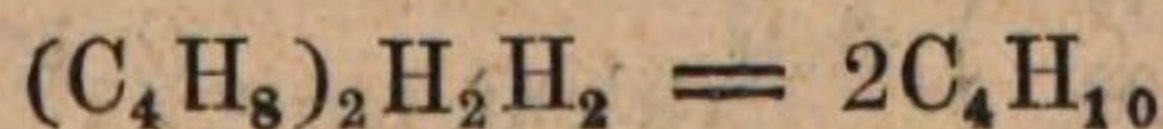
das Jod durch Natrium entzogen, so entsteht das Diallyl



in derselben Weise wie aus Aethyljodid

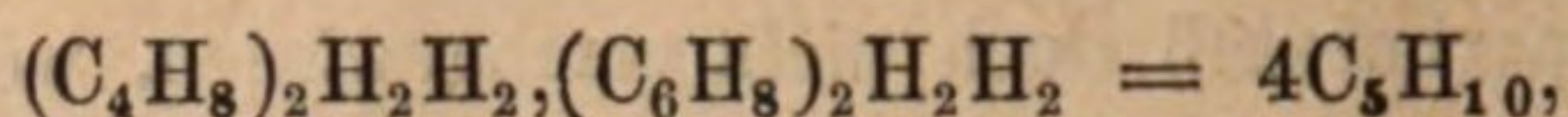


das Aethyl

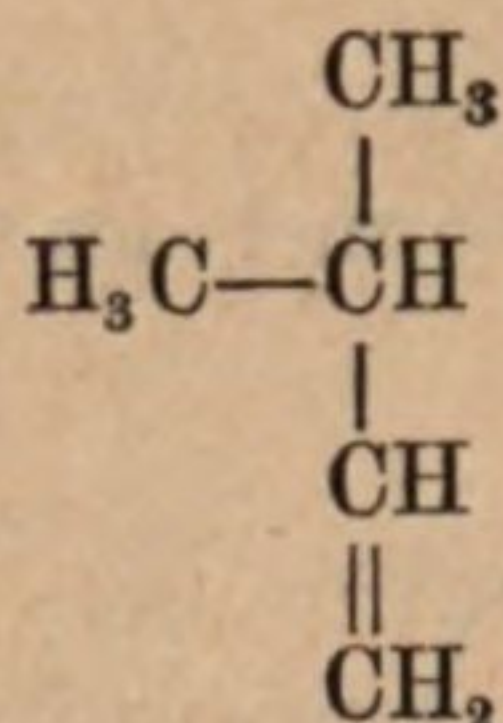


entsteht.

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf Zinkäthyl entsteht das Aethylallyl

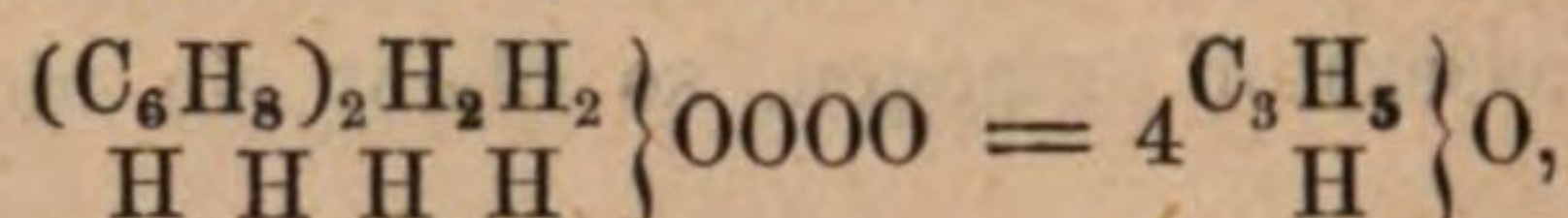


eine Verbindung, welche nach der Strukturtheorie als Amylen von der Constitution

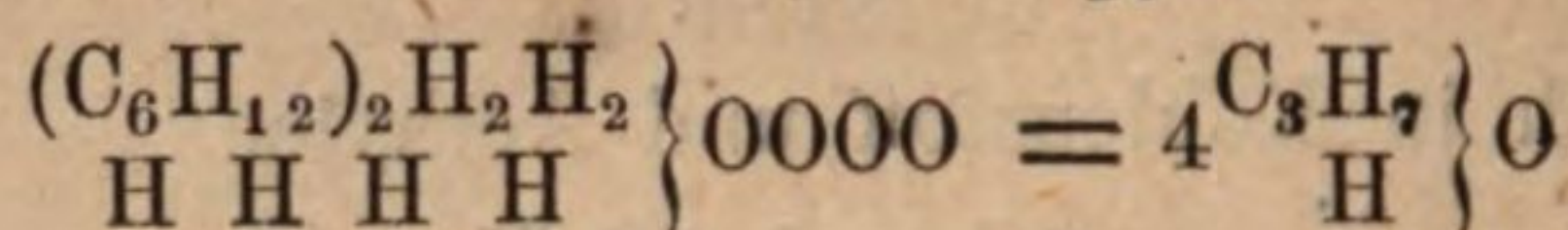


aufgefasst wird.

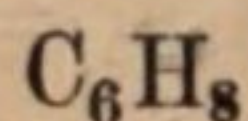
Vertritt das Allyl in 4 Aequivalenten Wasser die Hälfte des Wasserstoffs, so entsteht Allylalkohol



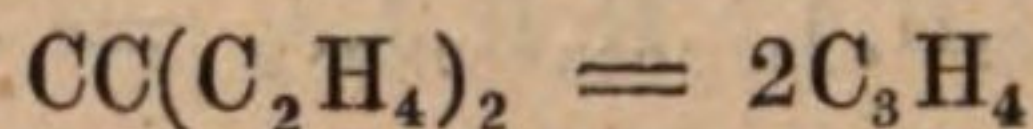
der also in ähnlicher Weise wie der Propylalkohol



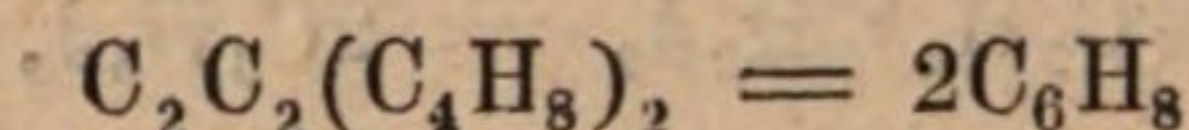
gebildet ist, mit dem Unterschiede nur, dass das in ihm enthaltene Radical



selbst eine Verbindung zweiter Ordnung, das durch Condensation aus dem Allylen



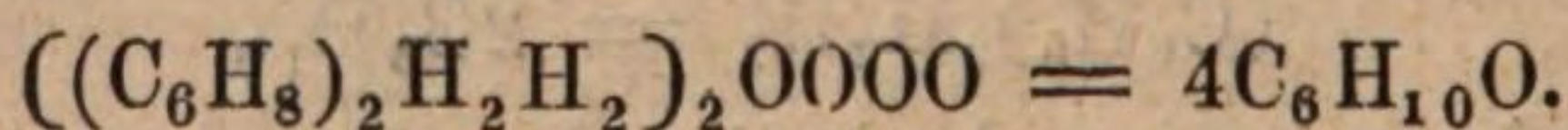
entstehende Diallylen



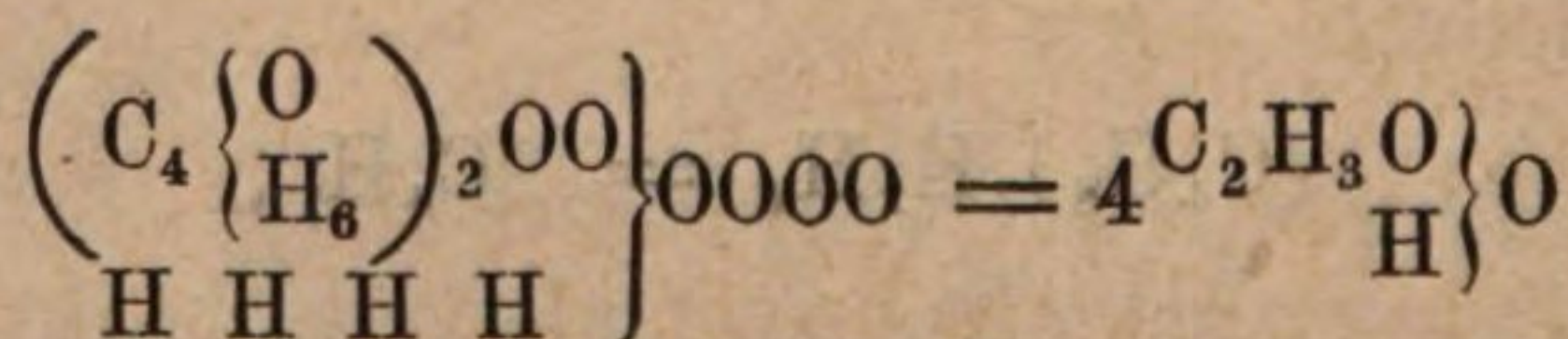
ist.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Allylalkohol mit dem Aethylalkohol die grösste Aehnlichkeit. Er löst Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugt dann dem Alkoholkalium entsprechende Verbindungen.

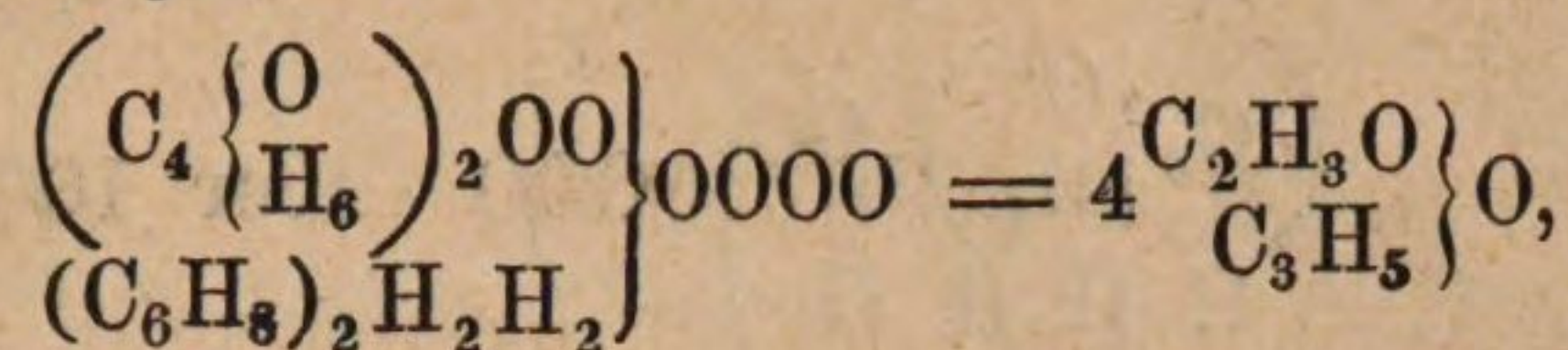
Bei Einwirkung von Allyljodid auf die Natriumverbindung des Allylalkohols entsteht Allyläther



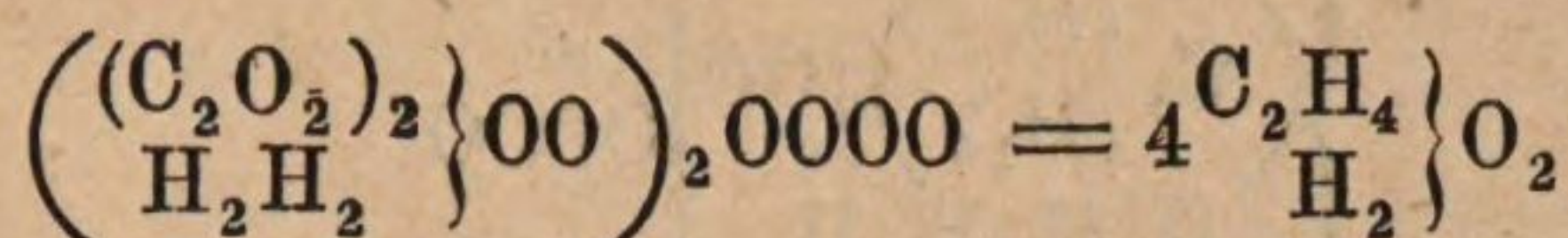
Mit den Säuren bildet das Diallyl ebenfalls Verbindungen, so mit der Essigsäure



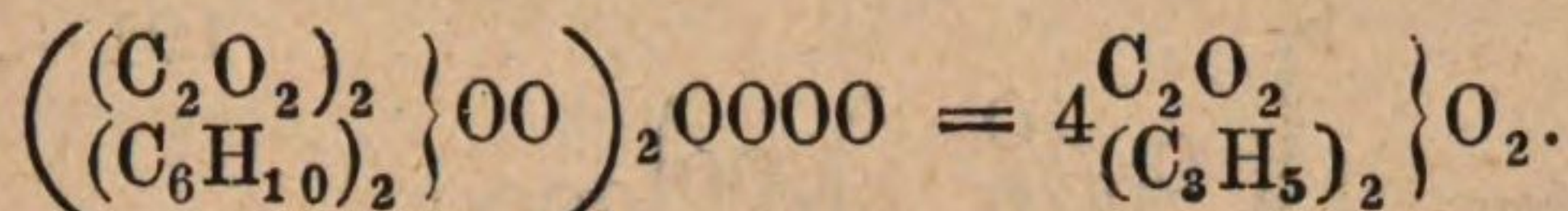
den essigsauren Allyläther



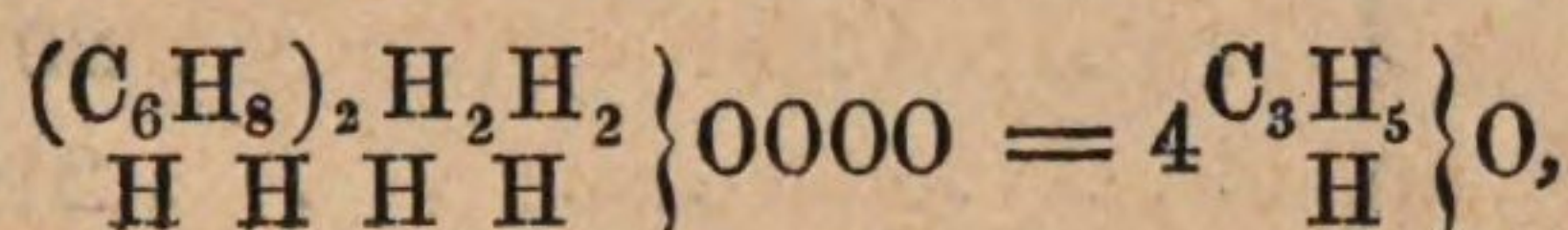
mit der Oxalsäure



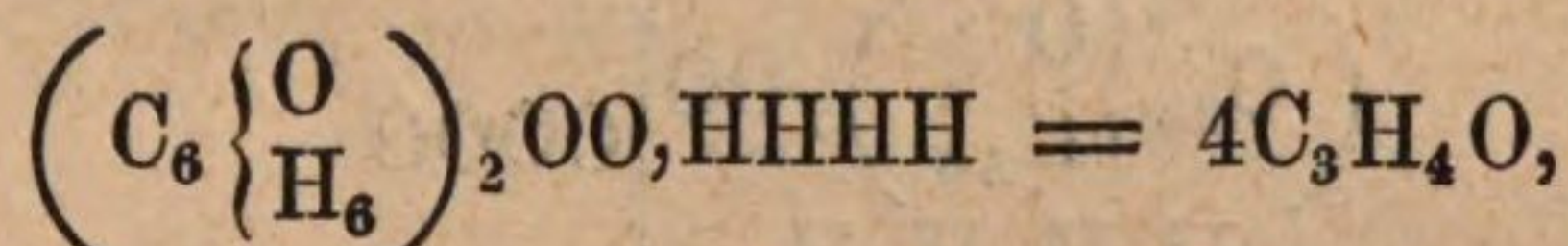
den oxalsauren Allyläther



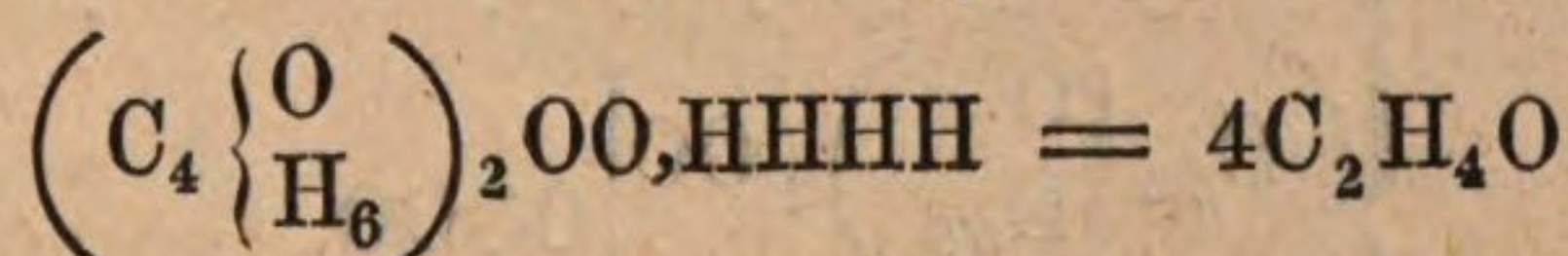
Durch Oxydation des Allylalkohols



z. B. beim Behandeln desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder, wenn Allylalkohol bei Gegenwart von Platinschwarz der Luft ausgesetzt wird, — entsteht Acrolein

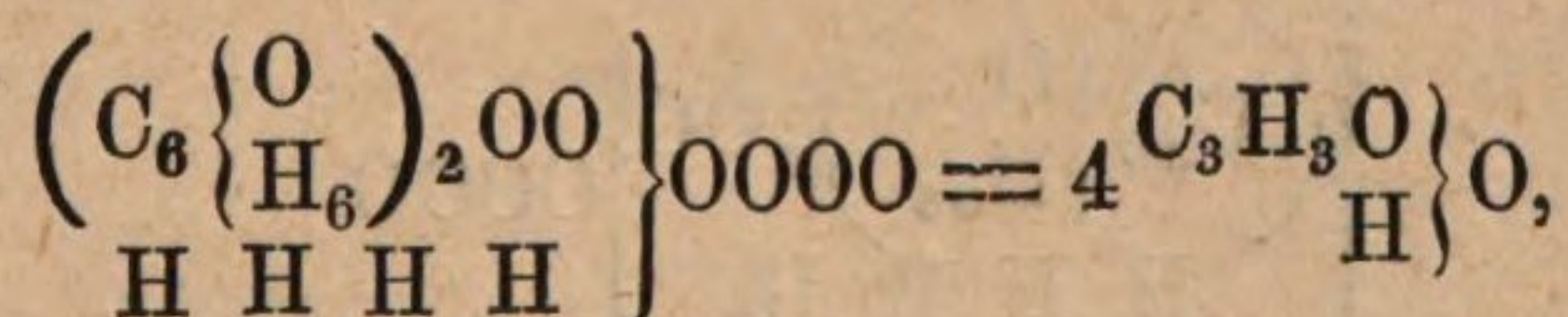


eine Verbindung, welche dem aus Aethylalkohol sich bildenden Aldehyd

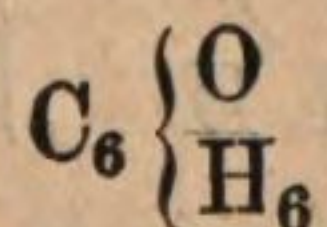


entspricht.

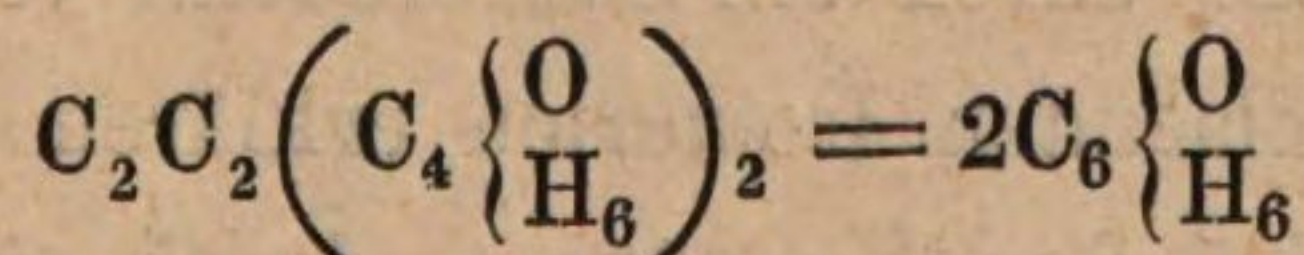
Durch weitere Oxydation des Acroleins entsteht die Acrylsäure



wobei wiederum nicht zu vergessen ist, dass das in ihr enthaltene Radical



durch eine vereinfachte Formel dargestellt ist und dass seine wahre vom Diallylen sich ableitende Formel

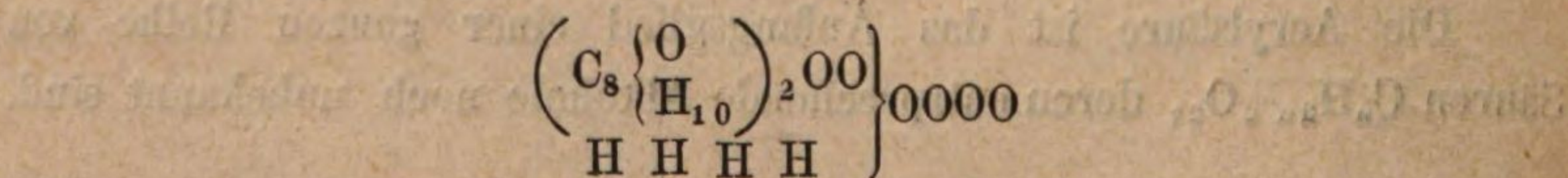


sein müsste, bei deren Einführung jedoch die Formel der Acrylsäure nochmals zu verdoppeln wäre.

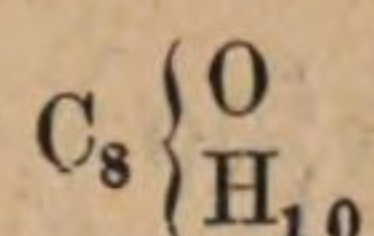
Die Acrylsäure ist das Anfangsglied einer ganzen Reihe von Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$, deren entsprechende Alkohole noch unbekannt sind.

		Siedepunkt	Schmelzp.
Acrylsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6 \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_6 \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right) \text{OOOO}$	über 100°	—
Feste Crotonsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_8 \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{10} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	182	72°
Methakrylsäure	—	—	flüssig
Angelikasäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{14} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	191	45
Methylcrotonsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{14} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	62
Tiglinsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{18} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	201	64
Brenzterebinsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{18} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	210	flüssig
Aethylcrotonsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{12} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{18} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	39,5
Cimicinsäure	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_{28} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{50} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right) \text{OOOO}$	—	44
Hypogäasäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{32} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{58} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	34
Gaidinsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{36} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{66} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	38
Oelsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{36} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{66} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	14
Elaïdinsäure	$\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{44} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{82} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right\} \text{OOOO}$	—	45
Erukasäure	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_{44} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H}_{82} \end{array} \right\}_2 \text{OO} \\ \text{H H H H} \end{array} \right) \text{OOOO}$	—	34.

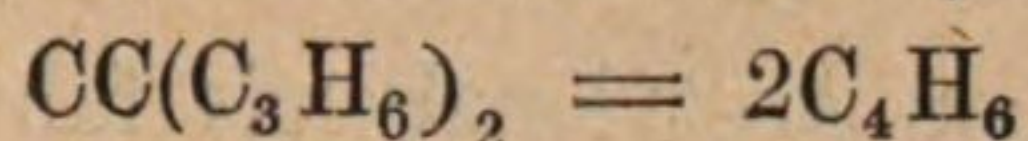
Alle diese Säuren sind einbasisch und lassen sich daher, wie die Fettsäuren, mit 4 Aequivalenten Wasser vergleichen, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Säureradical vertreten ist. Die bei diesen Säuren vorkommenden Isomerien erklären sich daher auch auf dieselbe Weise wie bei den Fettsäuren durch eine verschiedene Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Radicale; so z. B. wenn wir in der Formel der Crotonsäure



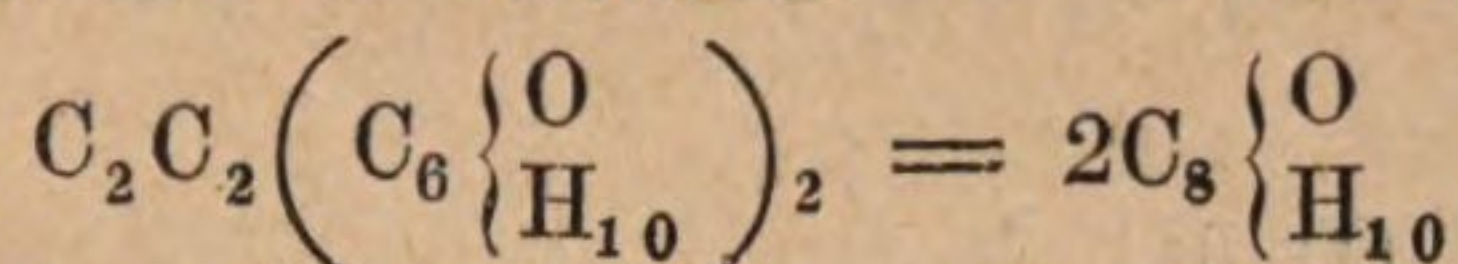
statt der vereinfachten Formel ihres Radicales



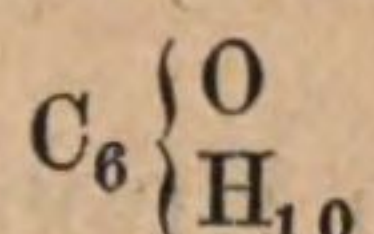
die vollständig entwickelte, von dem Crotonylen



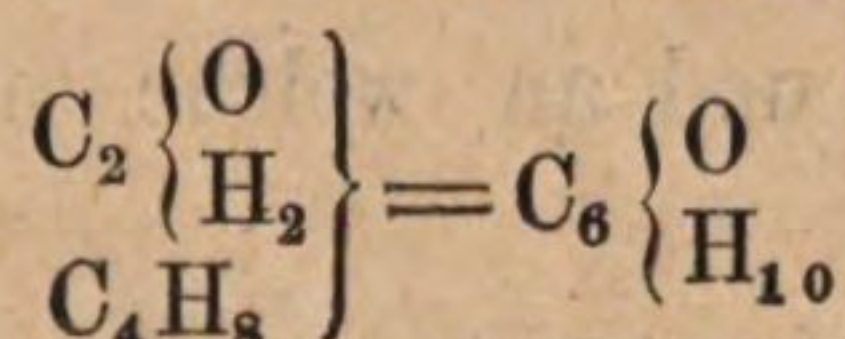
sich ableitende Formel des Radicales



eingeführen, so lässt sich annehmen, dass in der Methakrylsäure das in der Klammer enthaltene Radical

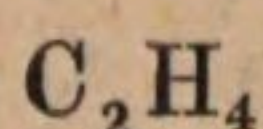


selbst noch zusammengesetzt ist und vielleicht durch eine Formel

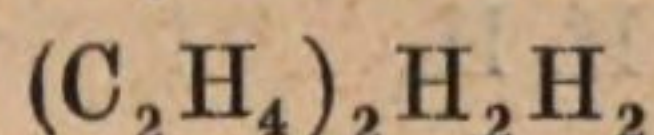


auszudrücken wäre.

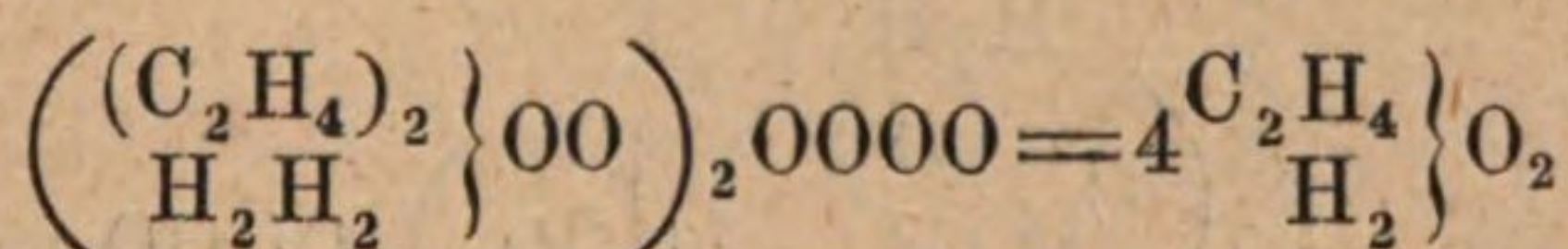
In derselben Weise wie das Aethylen



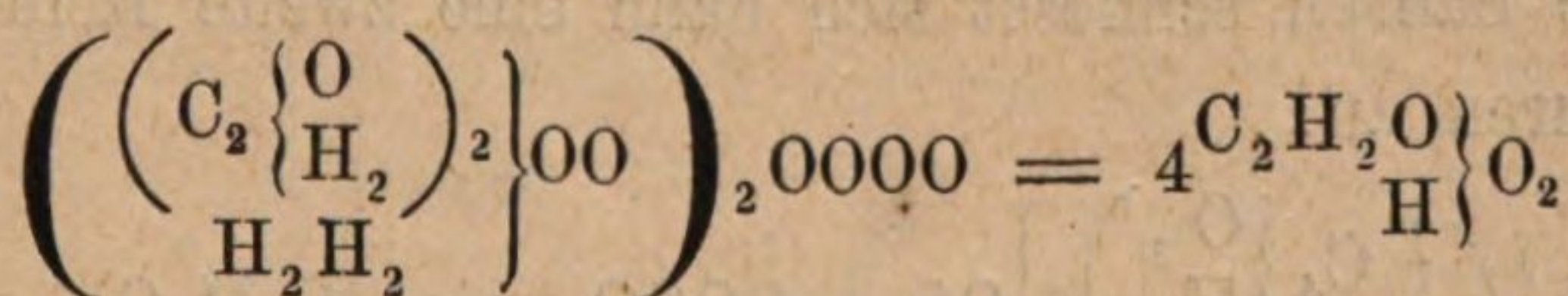
sich mit Wasserstoff zu Aethylenwasserstoff



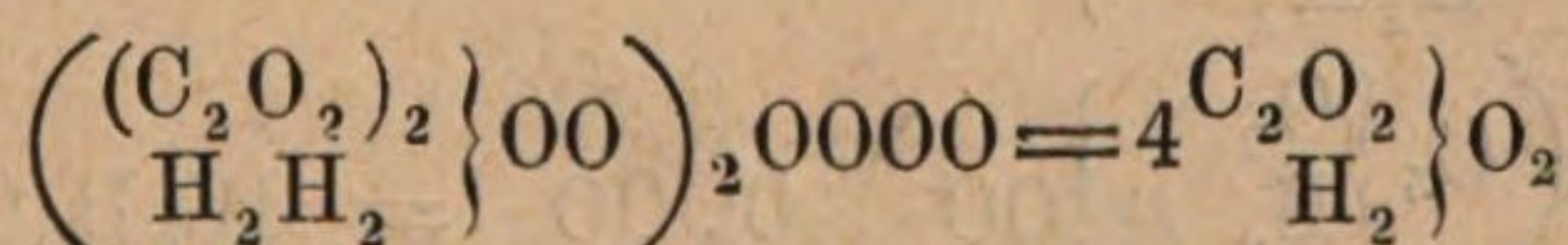
verbindet und dann durch eine zweifache Oxydation in Aethylen-glykol



übergeht, aus dem durch eine Substitution des Wasserstoffs Glykol-säure

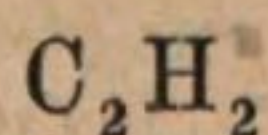


und Oxalsäure

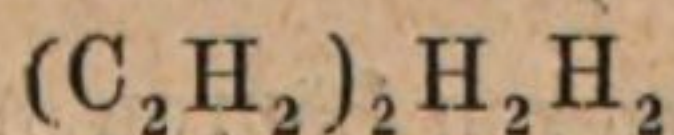


entstehen, so lässt sich annehmen, dass aus den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe ebenfalls zwei weitere Reihen von wasserstoffärmeren Säuren hervorgehen können.

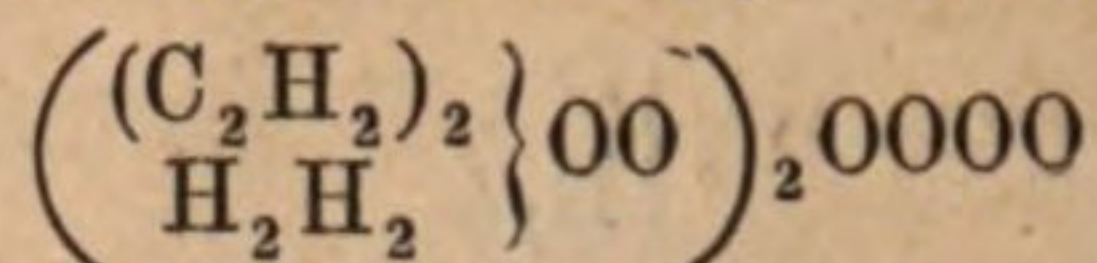
Das Acetylen



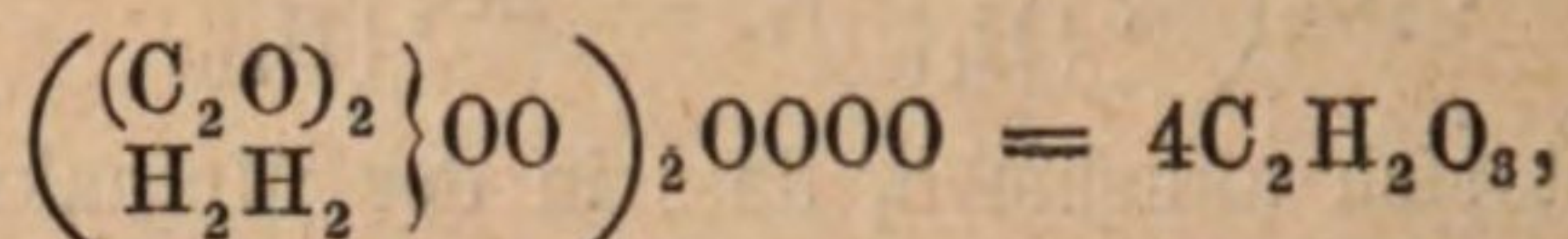
könnte in Verbindung mit Wasserstoff, Acetylenwasserstoff



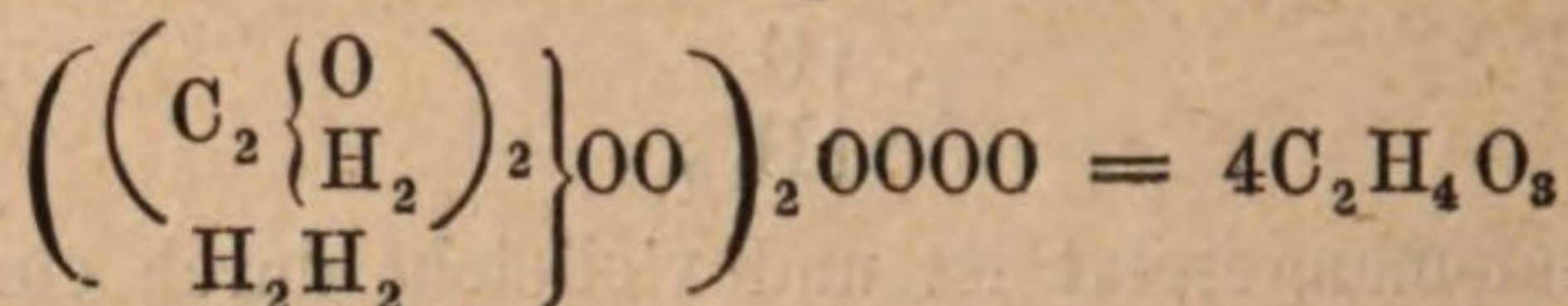
bilden, und dieses durch zweifache Oxydation in Acetylglycol



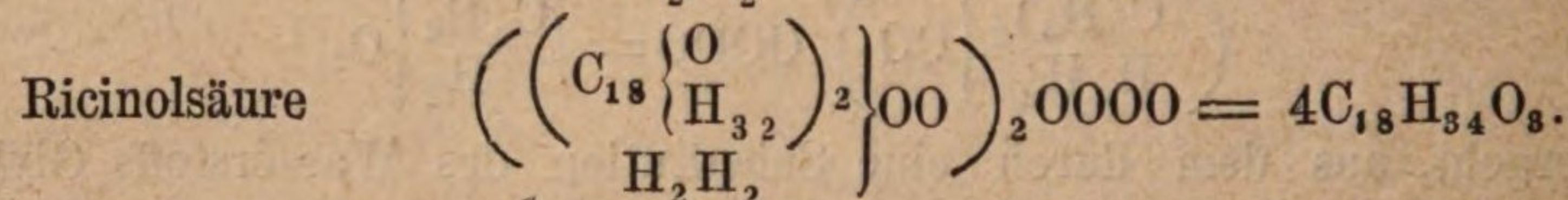
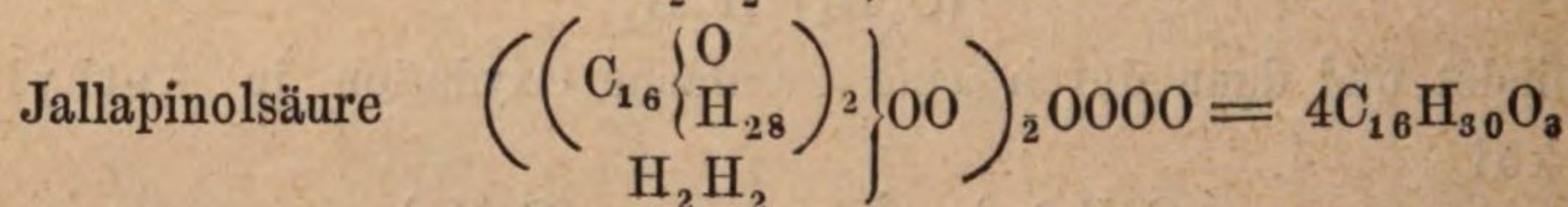
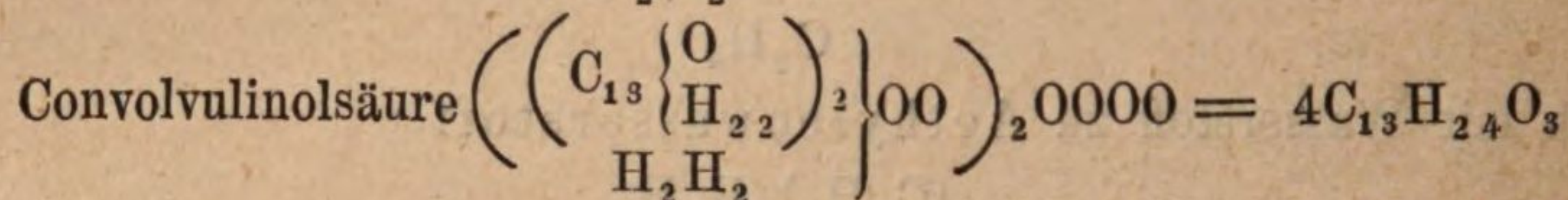
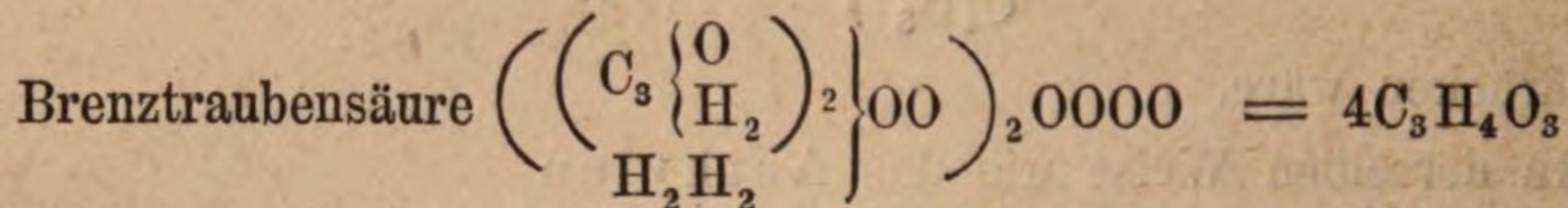
übergehen. Diese Verbindungen sind zwar noch völlig unbekannt, die Formel des hypothetischen Acetylglycols führt uns aber durch Substitution des Wasserstoffs zu der Formel der einbasischen Glyoxalsäure



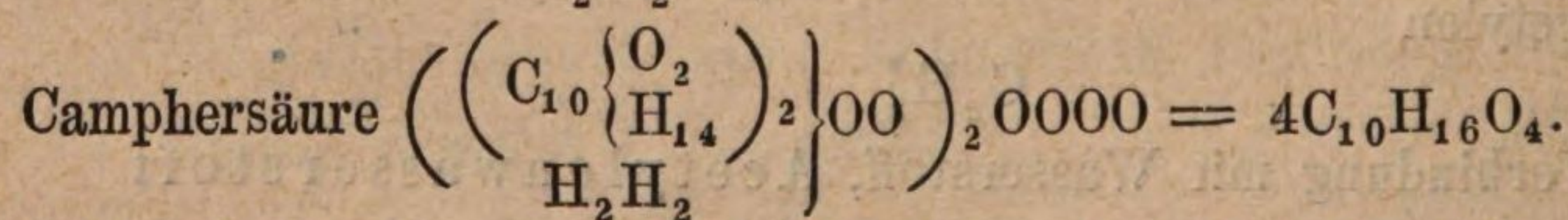
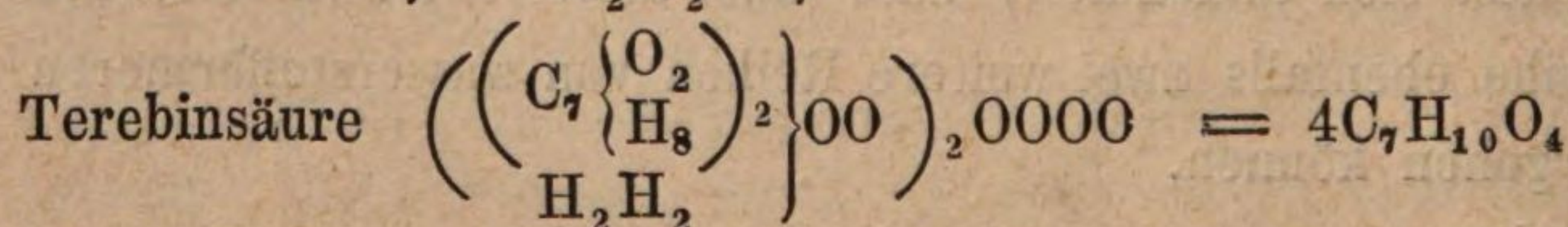
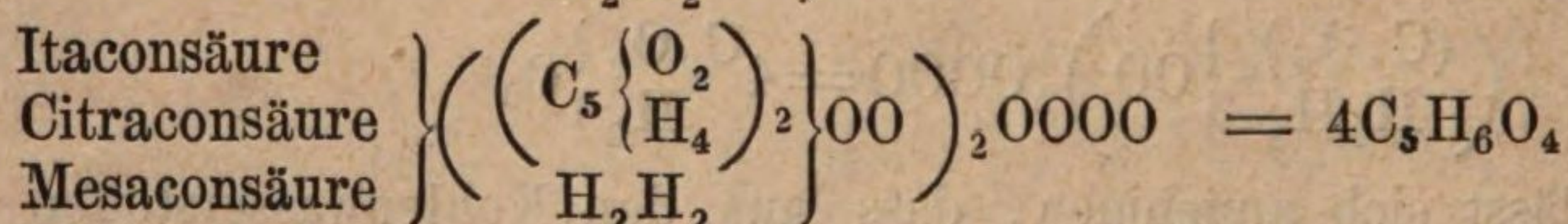
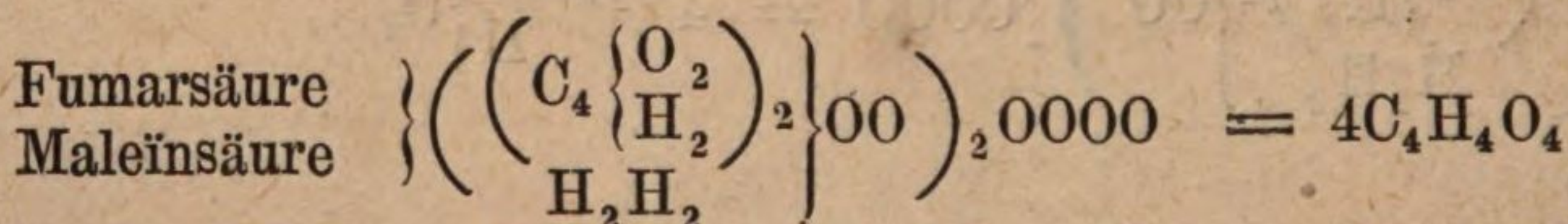
welche durch ihre Uebereinstimmung mit der Formel der Glycolsäure



ihre Rechtfertigung findet und an welche noch folgende Säuren angereiht werden können.

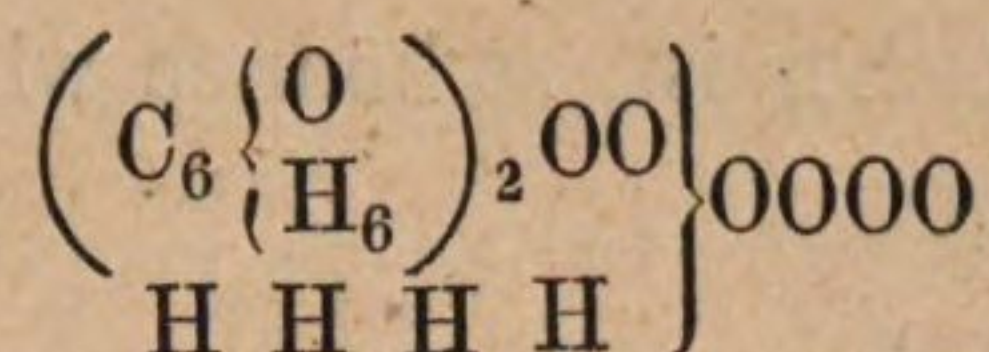


An diese Säuren schliesst sich dann eine zweite Reihe von zweibasischen Säuren an:

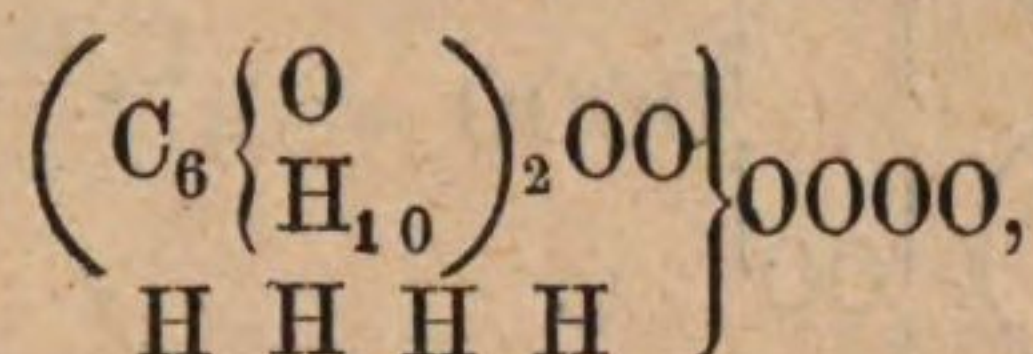


Alle diese wasserstoffärmeren Säuren haben die Eigenschaft, durch

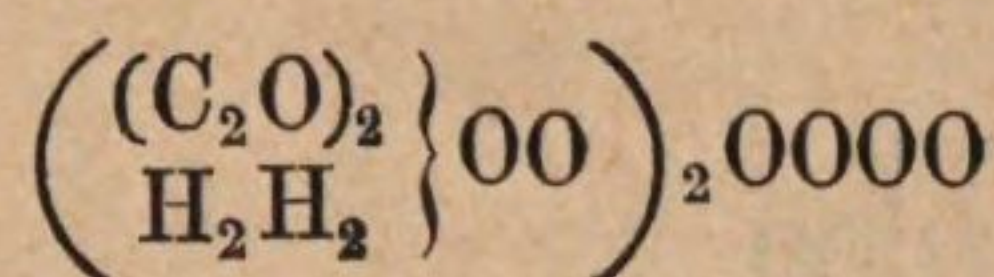
Aufnahme von Wasserstoff sich in normale Säuren zu verwandeln. So gehen unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs die Acrylsäure



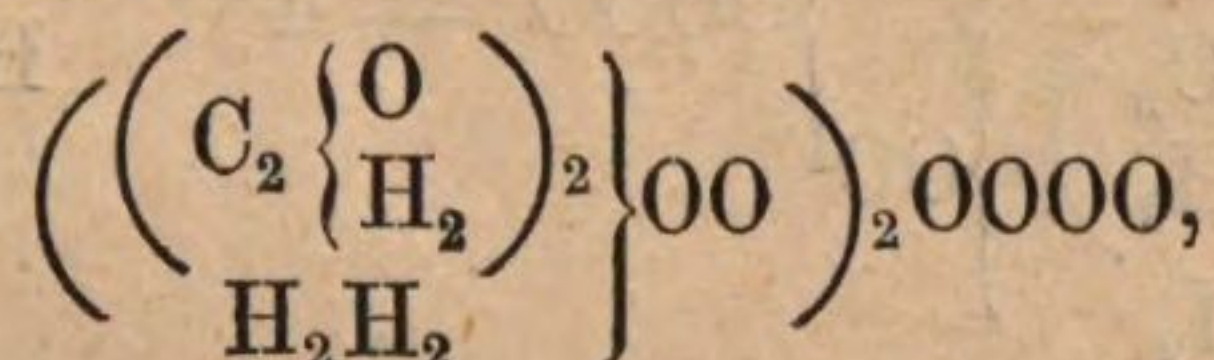
in Propionsäure



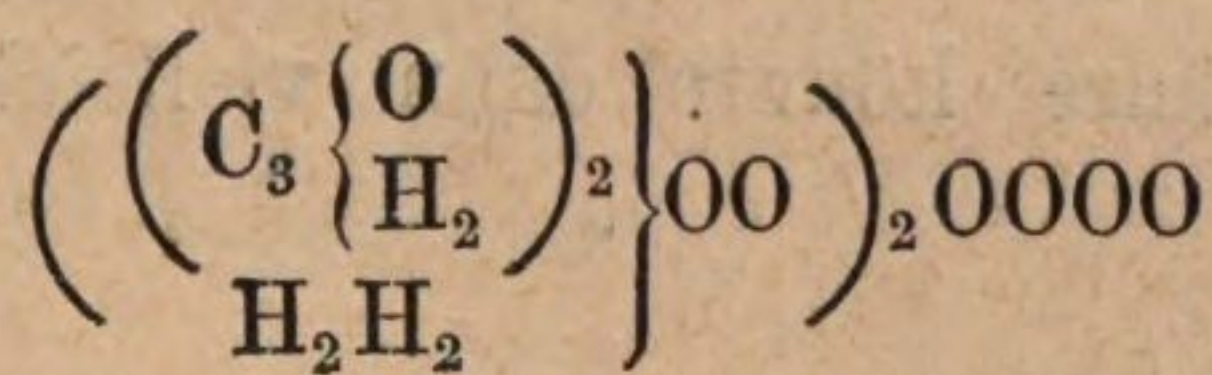
die Glyoxalsäure



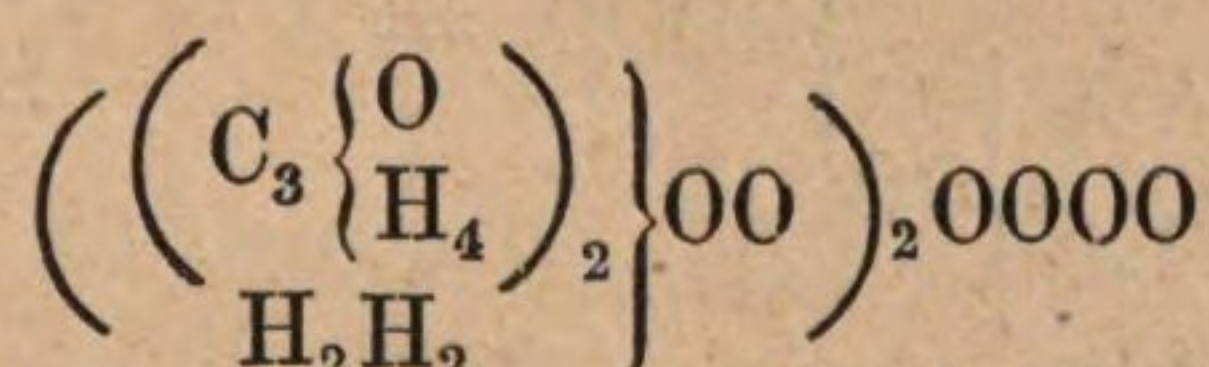
in Glykolsäure



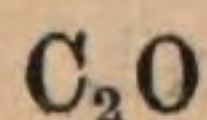
die Brenztraubensäure



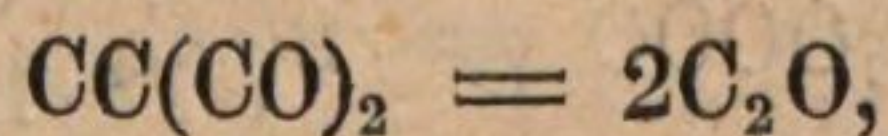
in Milchsäure



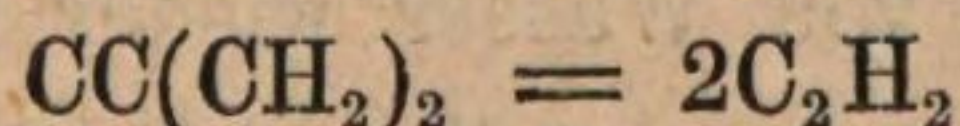
über. Der innere Vorgang dabei ist eine Vereinigung des Wasserstoffs mit dem in der Säure enthaltenen ausserradicalen Kohlenstoff. So ist die vollständig entwickelte Formel des z. B. in der Glyoxalsäure enthaltenen Radicales



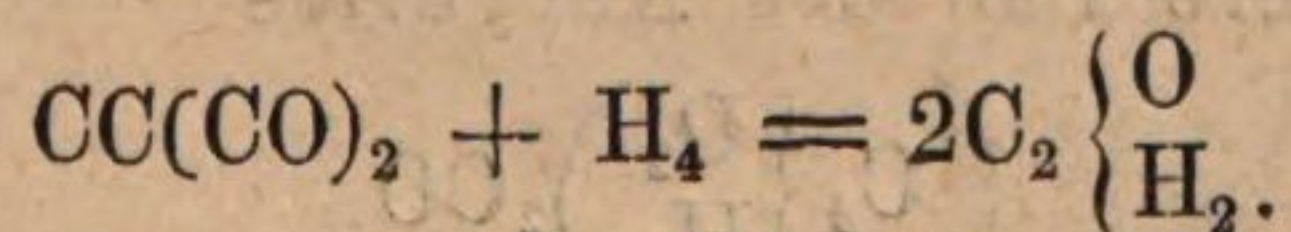
eigentlich



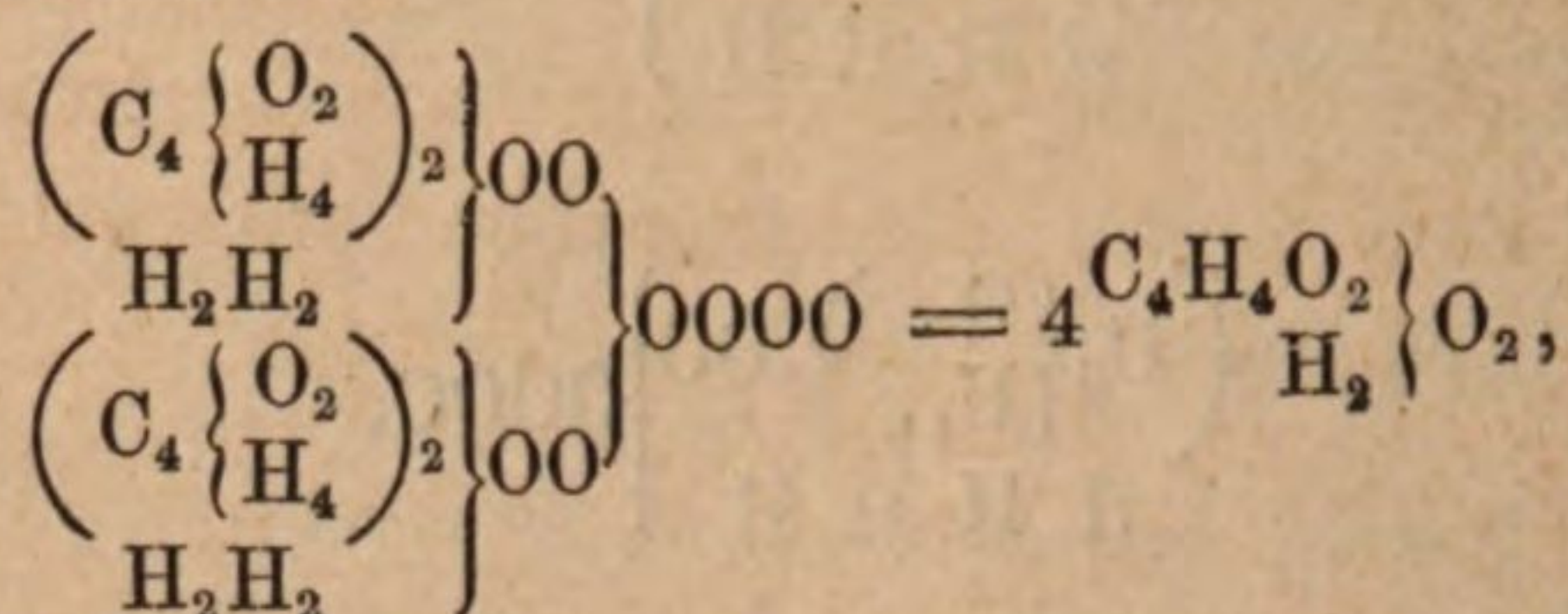
und lässt sich von der Formel des Acetylens



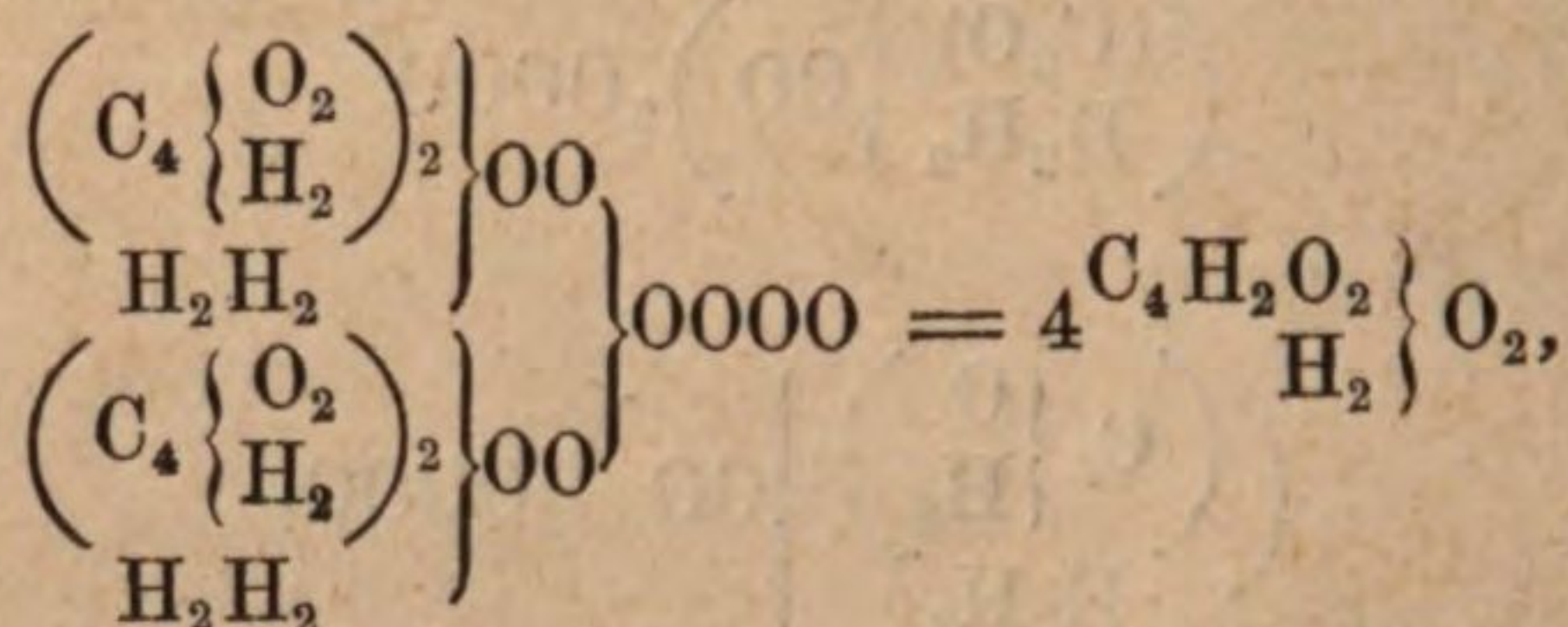
durch Substitution des Wasserstoffs ableiten. Wirkt nun Wasserstoff auf die Glyoxalsäure ein, so vereinigt sich derselbe mit dem ausserradicalen Kohlenstoff und es entsteht das Radical der Glykolsäure nach folgendem Schema:



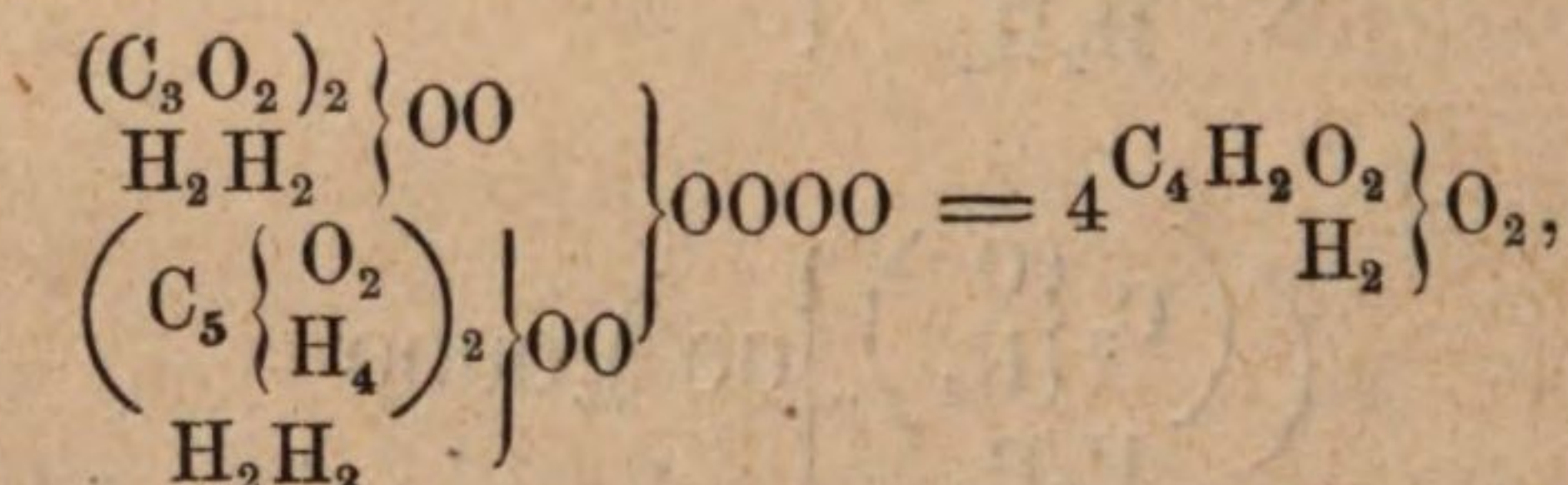
Besonders interessant in dieser Beziehung sind die Fumarsäure und Maleinsäure, sowie die drei isomeren Säuren: Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure. Nehmen wir an, dass der innere Bau der Maleinsäure ein symmetrischer ist, so können wir ihre Zusammensetzung, analog der Bernsteinsäure



durch die Formel

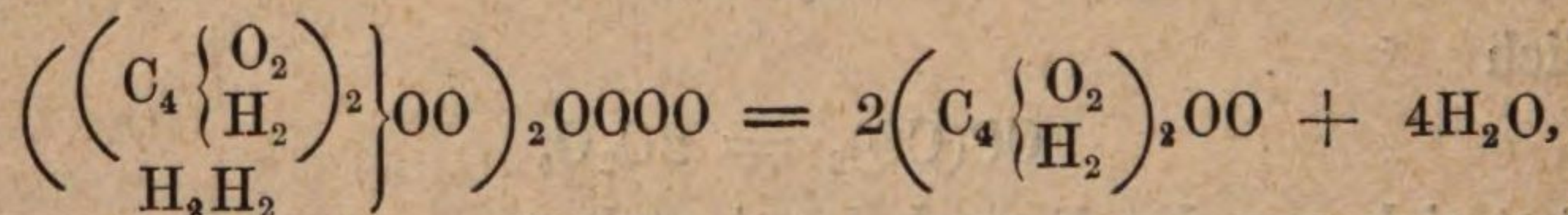


in welcher beide Arme gleich sind, ausdrücken. Die Zusammensetzung der isomeren Fumarsäure könnte dann vielleicht durch die unsymmetrische Formel

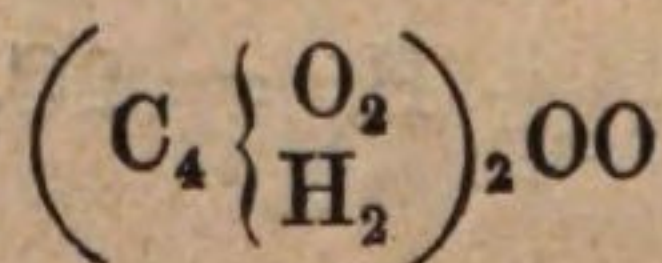


in welcher beide Arme verschieden von einander sind, dargestellt werden. Diese Annahmen werden durch folgende Eigenschaften dieser Säuren bestätigt.

Wird die Maleinsäure der Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Wasser und Maleinsäureanhydrid,

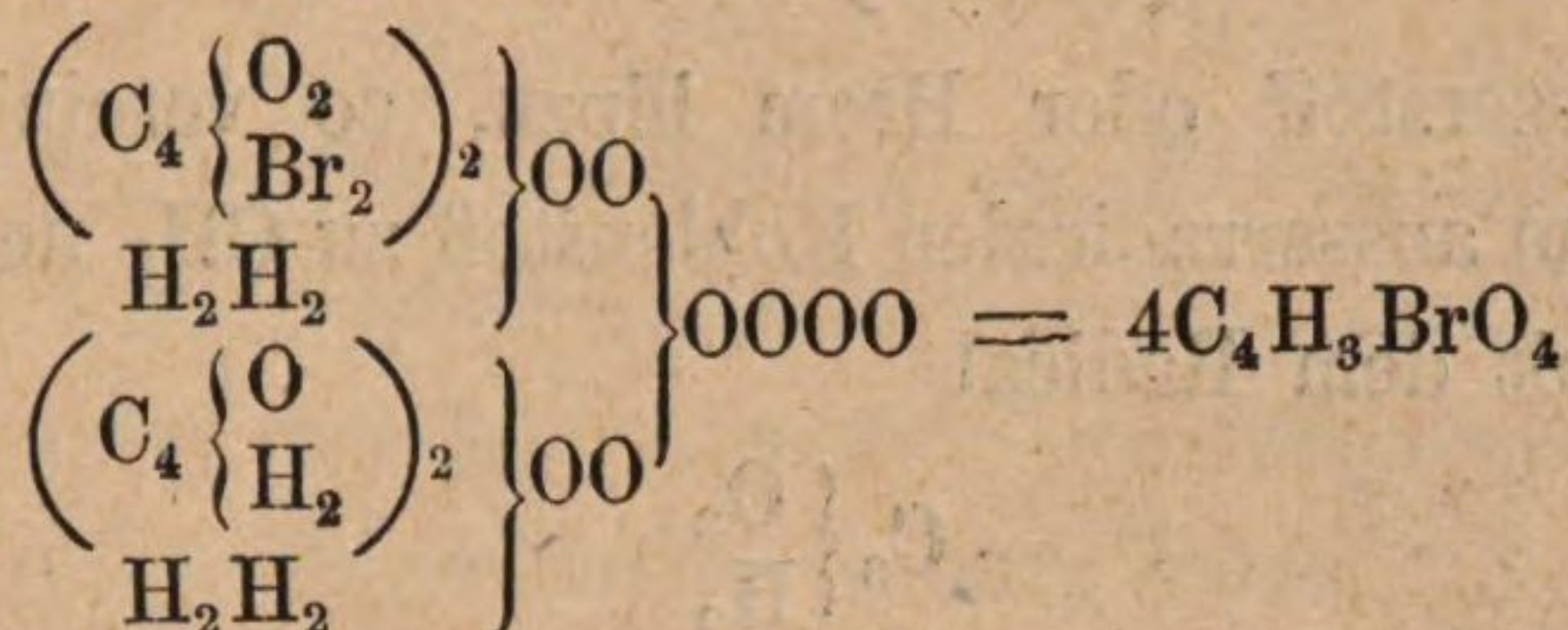


welches durch Aufnahme von Wasser wieder in Maleinsäure übergeht. Das aus der Fumarsäure dargestellte Anhydrid liefert dagegen mit Wasser nicht wieder dieselbe Säure, sondern ebenfalls Maleinsäure. Augenscheinlich tritt bei der Bildung des Anhydrids eine Ausgleichung der inneren Bewegungen zwischen den beiden Armen der Fumarsäure ein, wodurch der innere Bau des Anhydrids

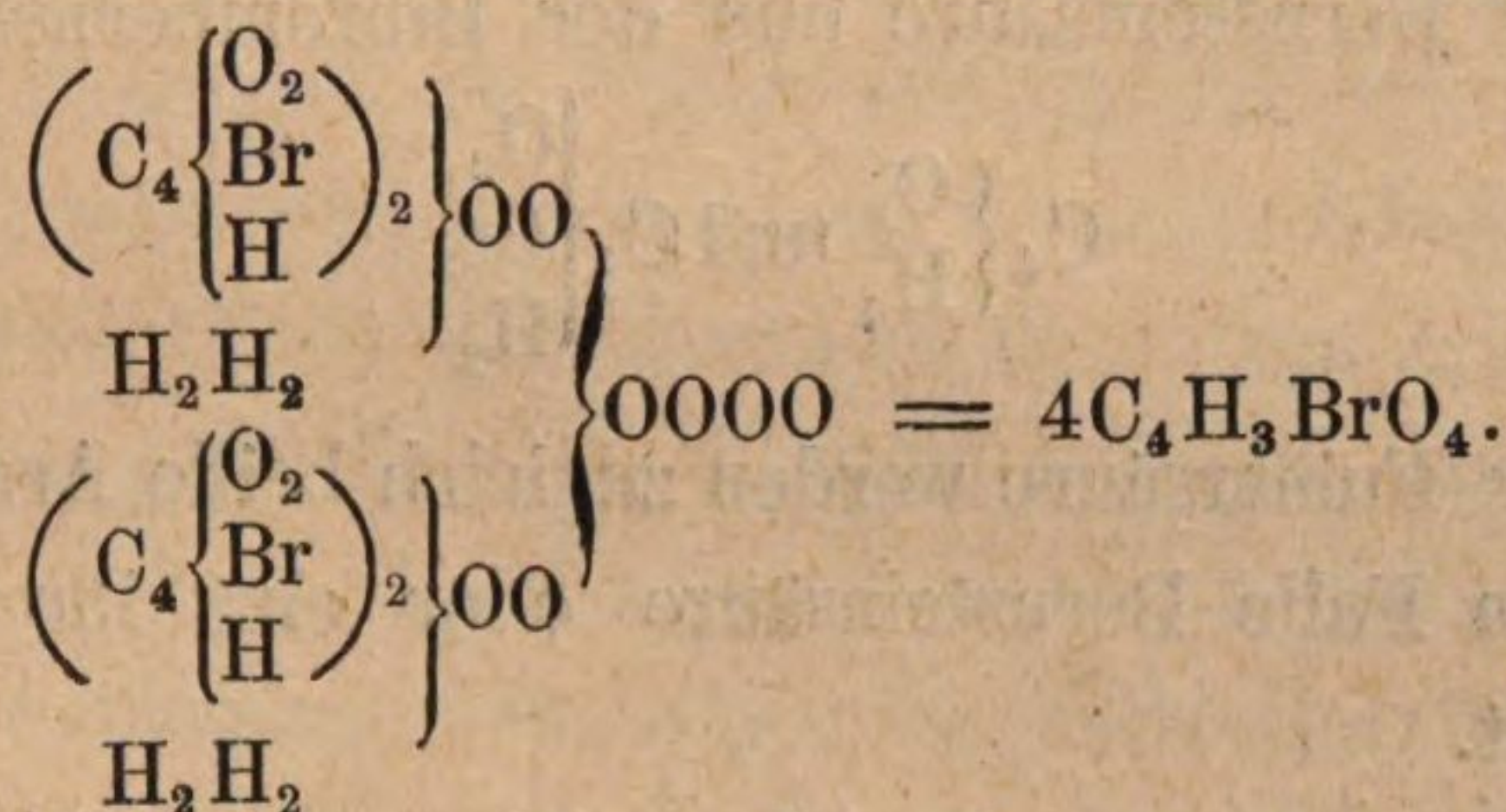


symmetrisch wird und derselbe daher bei Aufnahme von Wasser nur Maleinsäure liefern kann.

Substituirt man den Wasserstoff in der Maleinsäure durch Brom, so erhält man Brommaleinsäure, von welcher man verschiedene isomere Modificationen kennt. Diese Isomerien finden ihre Erklärung durch die verschiedene Vertheilung des Broms in den beiden Armen der Maleinsäure und Fumarsäure. Die rationellen Formeln der Brommaleinsäure können sein: entweder



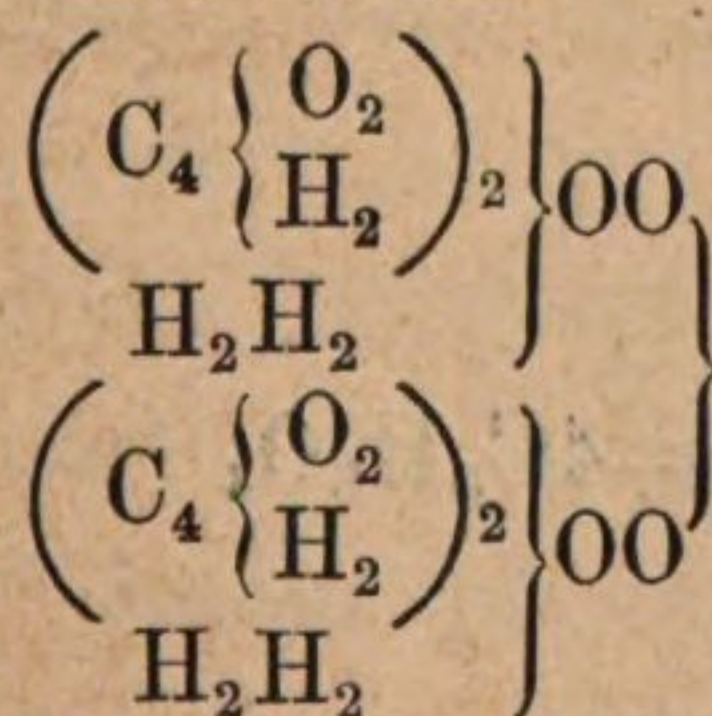
oder



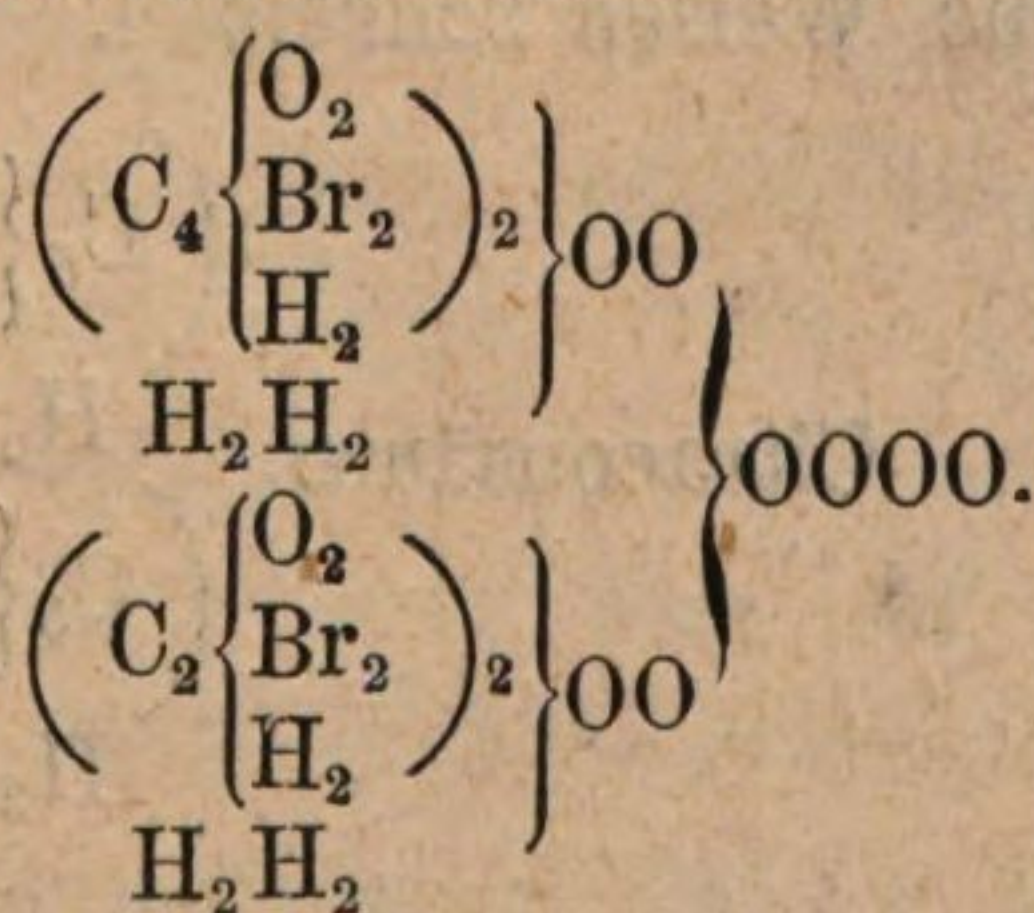
Zwei andere Säuren von derselben Zusammensetzung finden sich im löslichen Theil der Nebenproducte, die bei Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure neben Bibrombernsteinsäure entstehen (*Kekulé*).

Durch Aufnahme von Brom liefern Maleinsäure und Fumarsäure Substitutionsproducte der Bernsteinsäure.

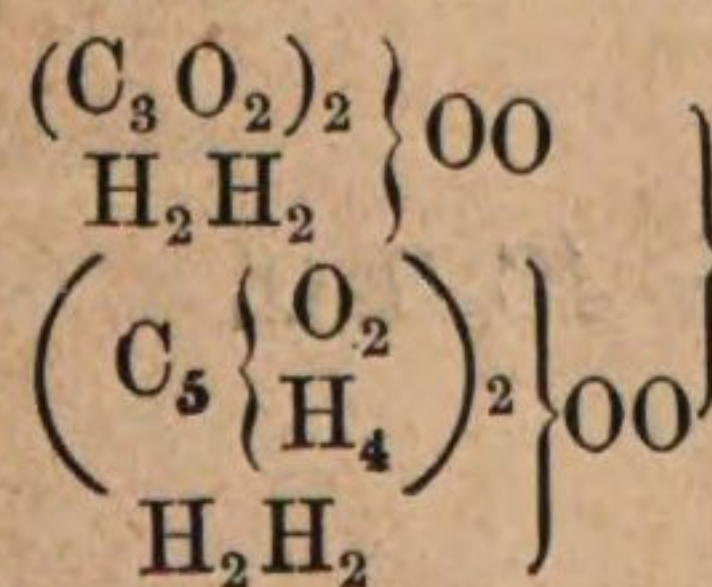
Maleinsäure



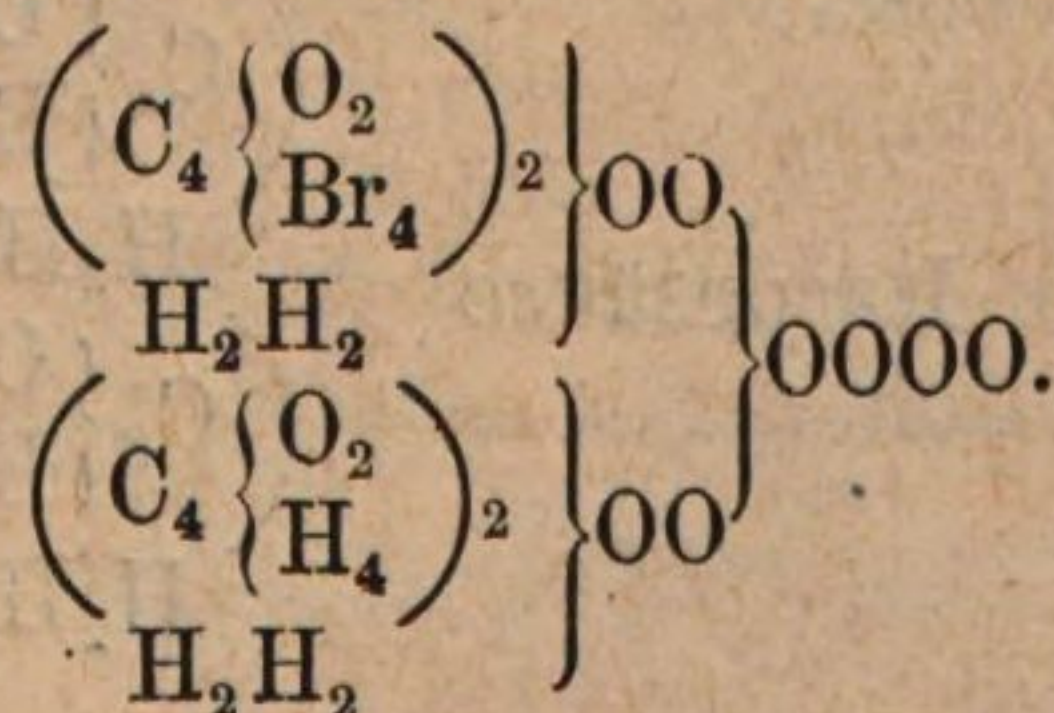
Bibrombernsteinsäure



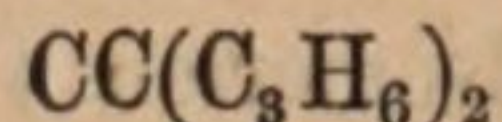
Fumarsäure



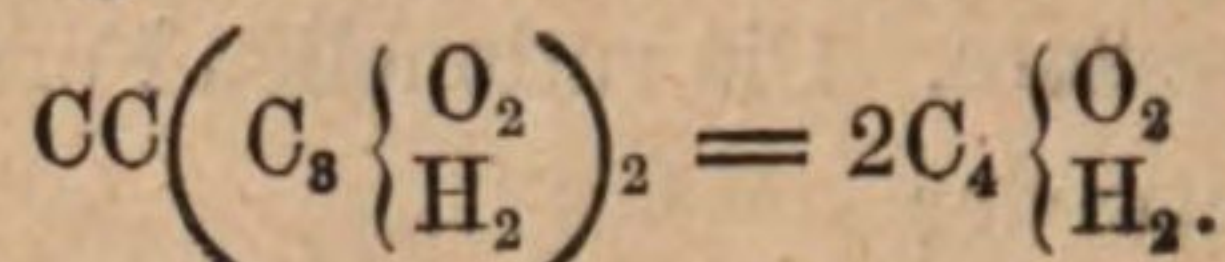
Isobibrombernsteinsäure



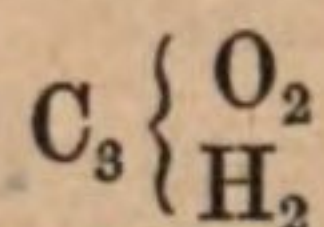
Wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht aus beiden Säuren Bernsteinsäure. Der innere Vorgang dabei ist derselbe, wie bei der Entstehung der Glykolsäure aus Glyoxalsäure. Das Radical der Maleinsäure leitet sich von dem Crotonylen



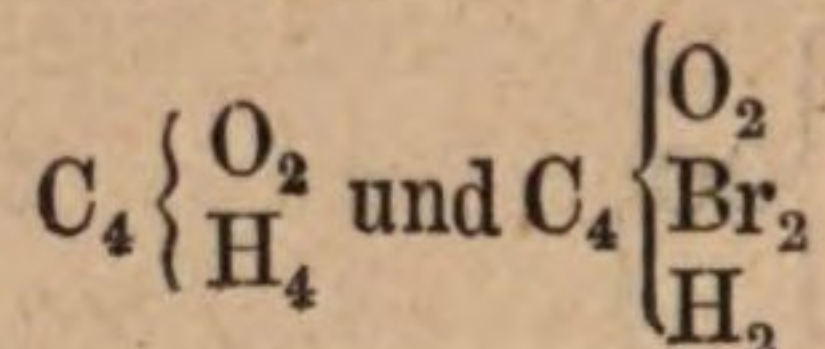
ab, und seine vollständig entwickelte Formel ist daher



Treten nun Wasserstoff oder Brom hinzu, so vereinigen sich diese Elemente mit dem ausserradicalen Kohlenstoff zu CH_2 und CBr_2 , welche in Verbindung mit dem Radical

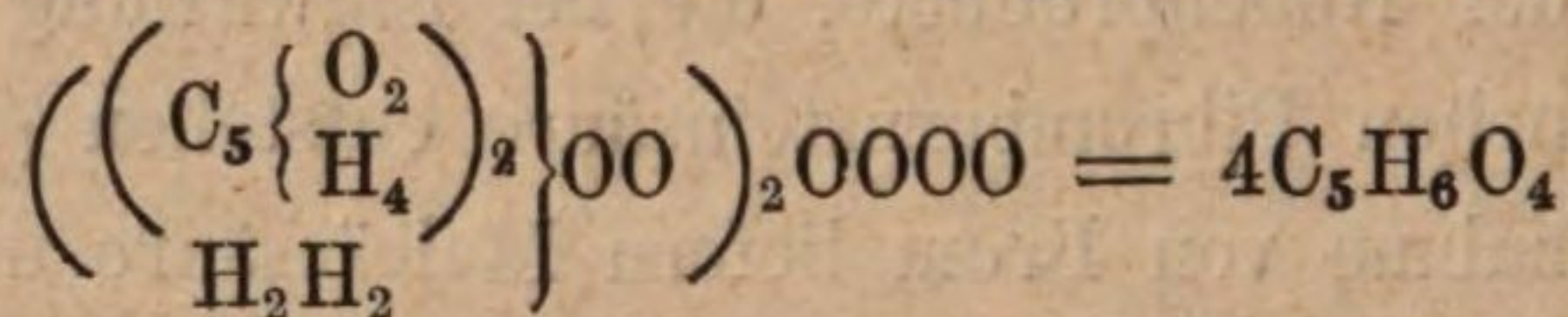


die Radicale der Bernsteinsäure und der Bibrombernsteinsäure

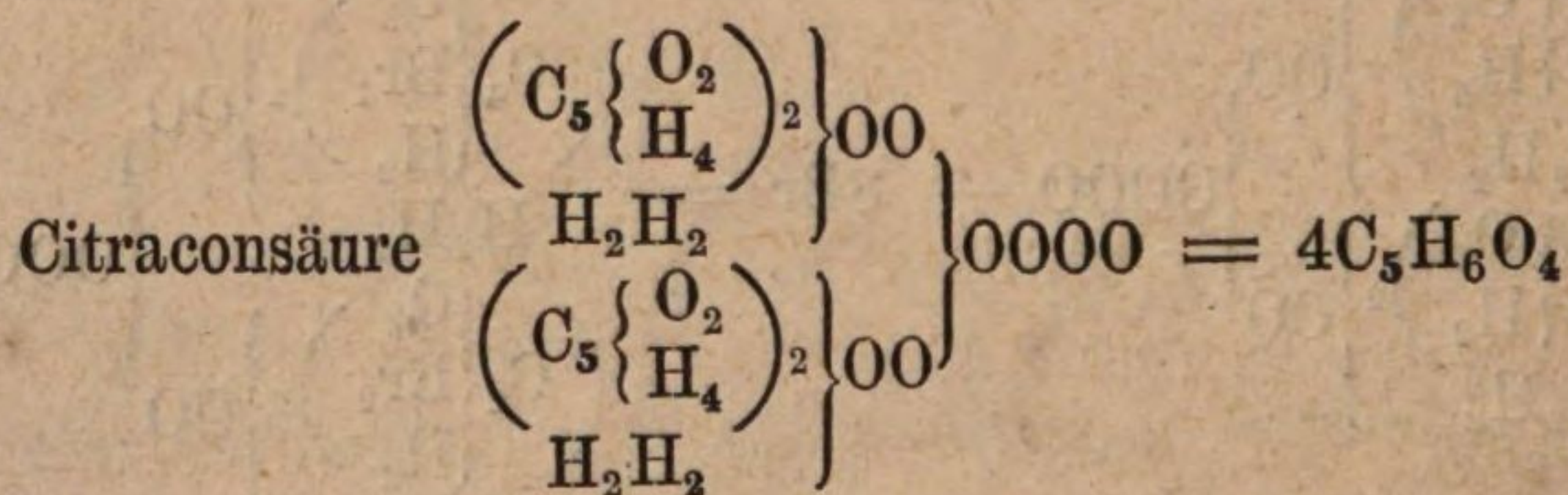


liefern. Bei der Fumarsäure werden zugleich beide Arme symmetrisch, so dass in jedem Falle Bernsteinsäure oder eins ihrer Substitutionsproducte entsteht.

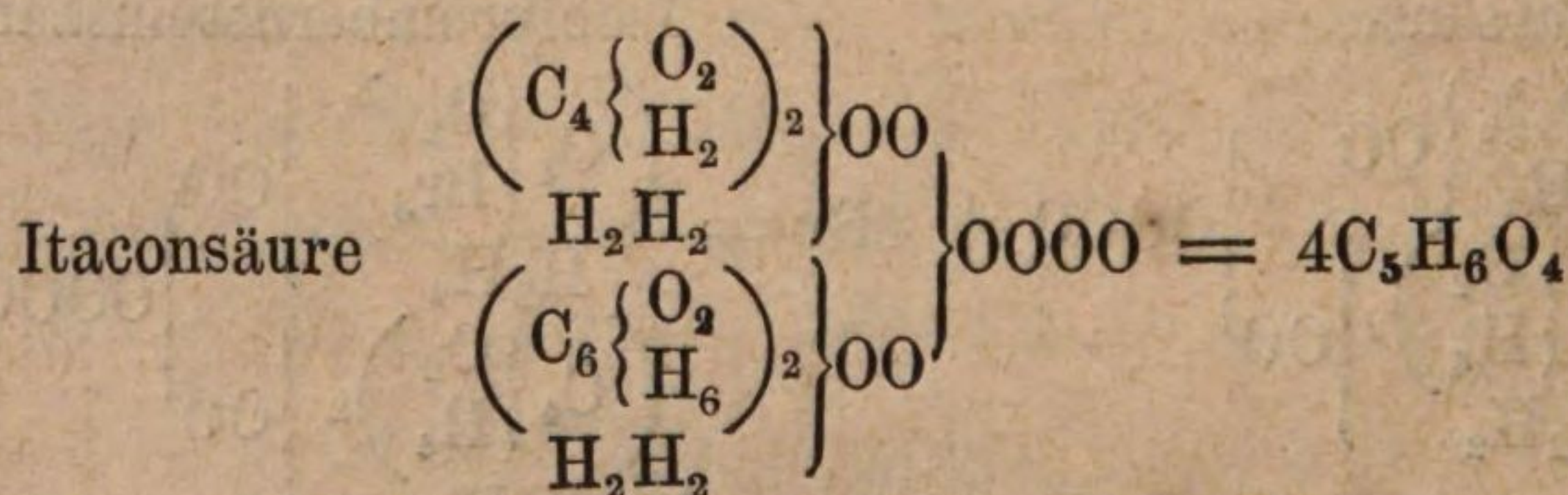
Dieselben Bemerkungen beziehen sich auch auf die Itaconsäure, Citraconsäure und Mесаconsäure. Ihre gemeinschaftliche Formel



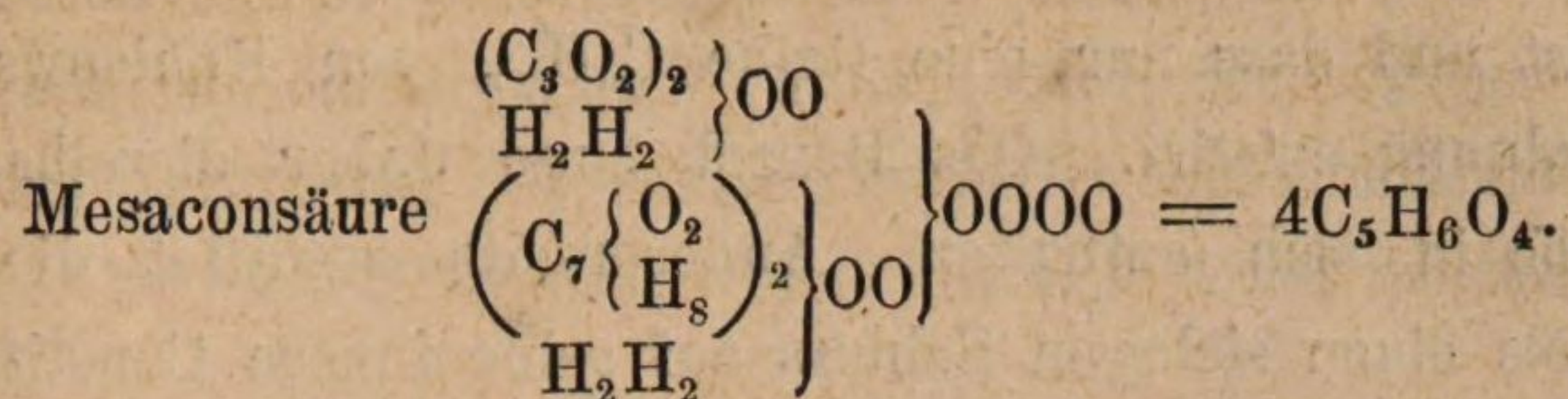
können wir, wenn wir beide Arme von einander trennen, auf drei verschiedene Weisen schreiben.



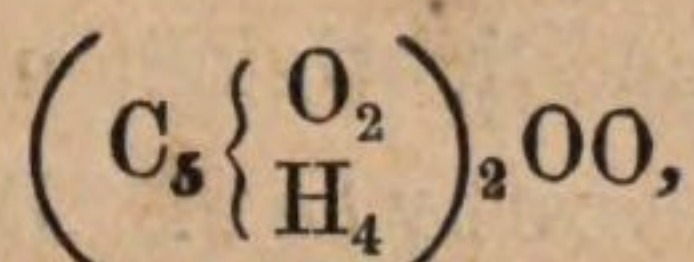
oder



oder



Die Itaconsäure und Citraconsäure haben ein gemeinschaftliches Anhydrid,



aus dem durch Aufnahme von Wasser nur Citraconsäure resultirt, weshalb wir dieser eine symmetrische Constitution zuschreiben. Alle drei Säuren liefern mit Brom drei isomere Verbindungen der Bibrombrenzweinsäure und gehen durch Aufnahme von Wasserstoff, indem die innere Constitution symmetrisch wird, in Brenzweinsäure über, wobei der innere Vorgang nothwendiger Weise derselbe ist, wie bei der Umwandlung der Maleinsäure und Fumarsäure in Bernsteinsäure.

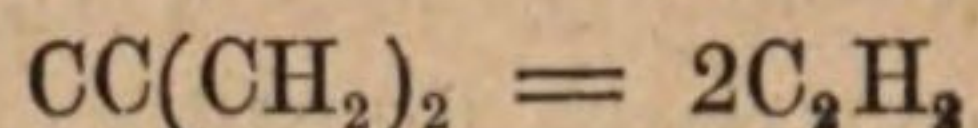
17) Aromatische Verbindungen. Die aromatischen Verbindungen sind gegenwärtig die Hauptstützen der modernen Strukturtheorie. Dem Anscheine nach vermag sie die bei diesen Verbindungen vorkommenden Isomerien nicht allein zu erklären, sondern sogar vorherzusagen. Es ist daher für uns von besonderer Wichtigkeit zu zeigen, dass unsere Theorie dasselbe auf einfachere Weise, d. h. ohne Speculationen über die Lagerung der Atome zu leisten vermag.

Die Grundlage aller aromatischen Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 . *Kekulé* stellte zuerst eine Hypothese über seine Struktur auf. Er nahm an, dass die 6 Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs ringförmig und zwar abwechselnd einfach und doppelt mit einander verbunden sind, so dass nur 6 freie Bindungseinheiten nachbleiben, durch welche der Wasserstoff in der Verbindung gefesselt wird. Das Unwahrscheinliche dieser Voraussetzungen hat die Chemiker veranlasst, nicht weniger als vierzig verschiedene Hypothesen über die gegenseitige Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol aufzustellen. Es scheint mir, dass die Strukturtheorie dadurch sich selbst widerlegt, denn: wo vierzig Möglichkeiten sind, ist wohl keine Wahrscheinlichkeit anzutreffen.

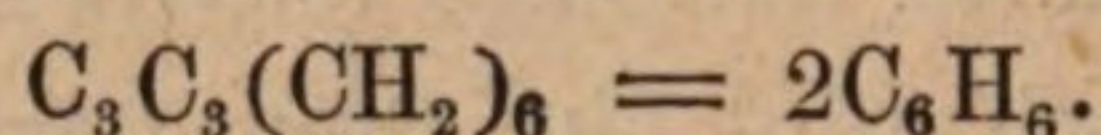
Nach unserer mechanischen Theorie sind Hypothesen überhaupt nicht zulässig; wir dürfen bei der Aufstellung der rationellen Formeln uns nur durch Thatsachen und durch bestimmte Gesetze leiten lassen.

Nun haben wir aber einerseits erkannt, dass der Kohlenstoff zweiwerthig ist und dass nur eine Reihe C_nH_{2n} von Kohlenwasserstoffen erster Ordnung existirt. Das Benzol muss daher dieselben Kohlenwasserstoffe in sich enthalten. Andererseits gestattet die Synthese des Benzols einen sicheren Schluss auf seine innere Constitution.

Das Benzol entsteht beim Erhitzen des Acetylens, wenn man diesen durch schwach rothglühende Röhren streichen lässt. Das Acetylen verdreifacht dabei seine Dichtigkeit und verwandelt sich in Benzol. Das Benzol ist daher Triacetylen. Da uns die Formel des Acetylens



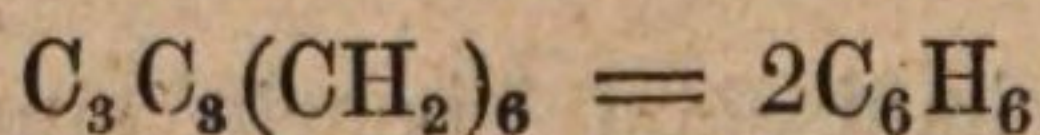
bereits bekannt ist, so ergibt sich ohne Weiteres durch eine Verdreifachung derselben die rationelle Formel des Benzols



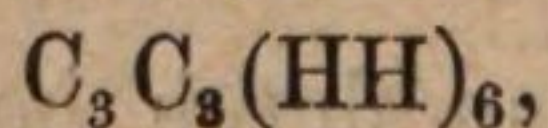
Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, dünnflüssiges Oel; es wird bei 0° fest, schmilzt wieder bei $5^\circ C.$ und siedet zwischen 80 und $81^\circ C.$ Seine Dampfdichtigkeit 39 entspricht unserer Theorie, indem sie viermal geringer ist, als das nach obiger Formel berechnete Gewicht 156 der Verbindung.

Unsere Aufstellung der rationellen Formel des Benzols erscheint, im Vergleich zu den weitläufigen Auseinandersetzungen der Strukturtheorie, so mager und kurz, dass leicht Zweifel darüber entstehen könnten, ob die Constitution dieser Verbindung sich auf so einfache Weise wirklich erkennen lasse. Unsere Kürze kommt aber daher, weil die wahre Erkenntniss überhaupt nicht vieler Worte bedarf. Die für das Benzol aufgestellte Formel geht aus den erkannten Thatsachen und Gesetzen hervor, sie kann daher nicht anders sein; sie ist eine unbedingte Forderung der Theorie und bei ihrer Aufstellung jede Willkür und jede erst zu begründende Hypothese ausgeschlossen. Gelingt es uns noch, von der gegebenen Formel des Benzols ausgehend, die rationelle Zusammensetzung seiner Derivate zu erkennen und die bei ihnen vorkommenden Isomerien auf eine genügende Weise zu erklären, so bleibt den Chemikern in dieser Beziehung nichts mehr zu wünschen übrig.

Nach der Formel



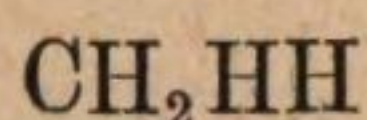
erscheint das Benzol als ein Propylen



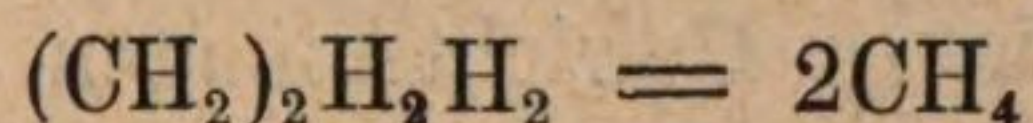
in welchem der Wasserstoff durch Methylen ersetzt ist. Das Benzol ist somit nicht allein selbst nach dem Typus der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gebildet, sondern enthält auch als eine kohlenstoffreichere Verbindung, unserer Theorie entsprechend, einen dieser Kohlenwasserstoffe, das Methylen, als Bestandtheil in sich.

Die Art und Weise, wie das Methylen den Wasserstoff im Propylen bei der Bildung des Benzols vertritt, geht aus folgender Betrachtung hervor. Aus dem Gesetze, dass die Körper sich nur nach chemischen Aequivalenten mit einander verbinden, d. h. nach solchen Gewichtsmengen, nach welchen sie sich in den Verbindungen vertreten, folgt umgekehrt, dass die Gewichtsmengen, nach welchen sie sich in den Verbindungen vertreten, diejenigen sind, nach welchen sie sich mit einander vereinigen.

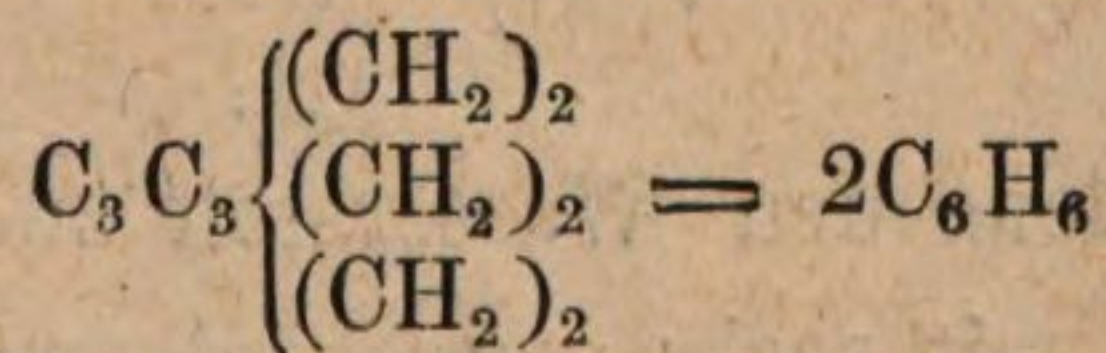
Nun wissen wir aber, dass das einfache Methylen CH_2 sich nicht mit dem einfachen Wasserstoff HH zu einer Verbindung



vereinigt, sondern dass die Vereinigung, wie es aus der rationellen Formel des Sumpfgases

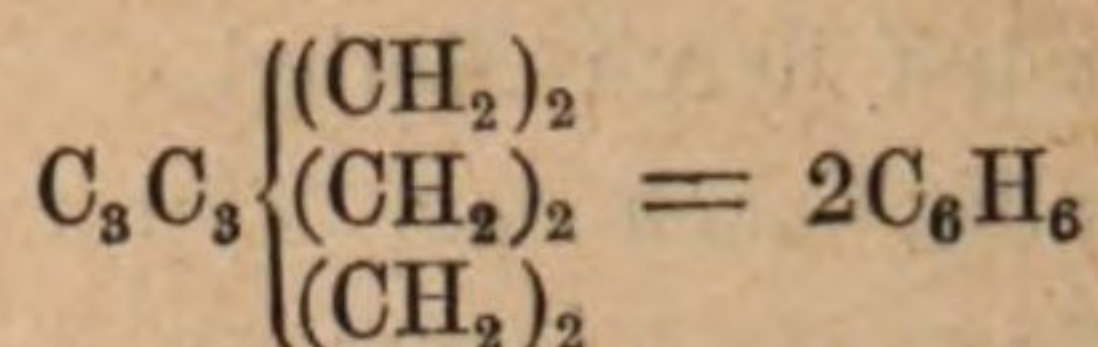


hervorgeht, zwar nach gleichen mechanischen Aequivalenten, aber unter Condensation beider Bestandtheile erfolgt. Wir schliessen daraus, dass, wenn das Methylen den Wasserstoff des Propylens bei der Bildung des Benzols ersetzt, dieses nicht auf die Weise geschieht, dass das einfache Methylen CH_2 an die Stelle des einwerthigen Wasserstoffs HH tritt, sondern dass diese Substitution ebenfalls nur nach verdoppelten Gewichtsmengen $(CH_2)_2$ und H_2H_2 geschieht. Die wahre rationelle Formel des Benzols muss daher



geschrieben werden, weil sie uns die Art und Weise erkennen lässt, wie das Methylen in dem Benzol enthalten ist. Die drei in der obigen Formel enthaltenen Formeln des Methylens entsprechen bestimmten Componenten zu den inneren Bewegungen des Benzols, welche gleichsam drei Arme desselben bilden, durch deren Umwandlungen die verschiedenen vom Benzol sich ableitenden Verbindungen entstehen.

Aus der Formel



erhalten wir zunächst eine Erklärung dafür, weshalb die Zahl der bekannten Additionsproducte des Benzols, z. B.

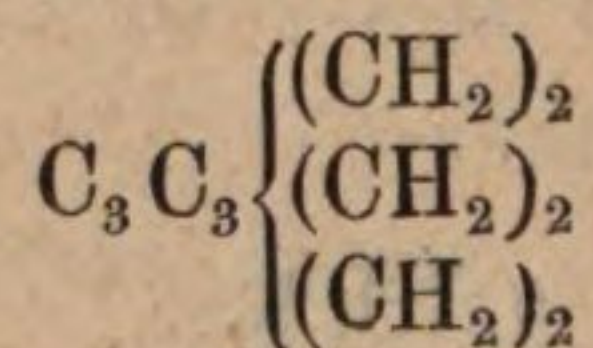
Benzoldichlorid	$C_6H_6Cl_2$
Benzoltetrachlorid	$C_6H_6Cl_4$
Benzolhexachlorid	$C_6H_6Cl_6$,

nicht mehr als drei beträgt (*Graebe*. Ann. Pharm. 1868. 146, 66); die Zahl der Substitutionsproducte dagegen, wie z. B.

Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Bichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$
Trichlorbenzol	$C_6H_3Cl_3$
Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$
Pentachlorbenzol	C_4HCl_5
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6 ,

abgesehen von den Isomerien, doppelt so gross ist.

Nach unserer Theorie erfolgen die Verbindungen nur nach chemischen Aequivalenten; Additionsproducte, in welchen der eine Bestandtheil mit verschiedenen Gewichtsmengen enthalten ist, sind daher nicht möglich; wir schliessen daraus, dass in den Benzolchloriden das Chlor nicht mit dem Benzol selbst, sondern mit dem in demselben enthaltenen Methylen verbunden ist. Da das Methylen, $(CH_2)_2$, in dem Benzol dreimal vorkommt, so sind desshalb auch scheinbar drei verschiedene Additionsproducte des Chlors und des Benzols möglich. Die Substitutionsproducte entstehen dagegen durch eine Vertretung des Wasserstoffs. Da in dem Benzol

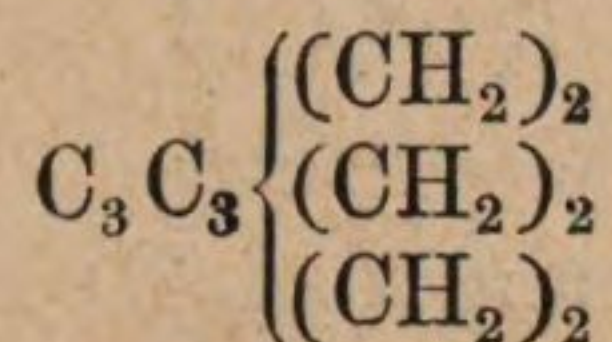


jedes der drei Methylen den Wasserstoff zweimal in sich enthält, so kann auch das Chlor mit sechs verschiedenen Gewichtsmengen in die Verbindung eintreten, und es sind daher auch, abgesehen von den Isomerien, sechs verschiedene Chlorsubstitutionsproducte des Benzols bekannt.

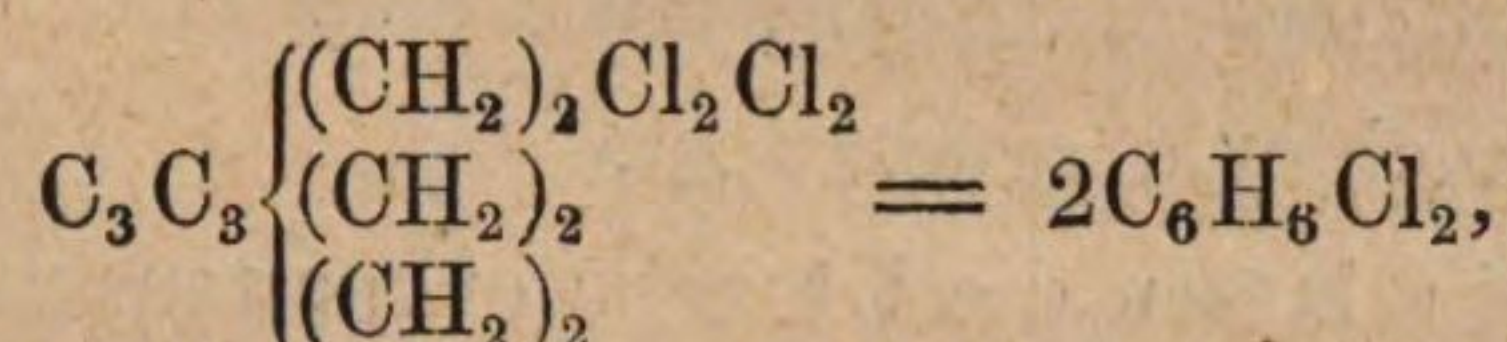
Additionsproducte. Die Additionsproducte entstehen, wenn Chlor oder Brom auf dampfförmiges Benzol einwirken. Die Strukturtheorie nimmt an, dass die in dem Benzol dreimal vorkommende, doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome ganz oder theilweise auf-

gehoben wird, und dass die dadurch frei gewordenen Verwandtschaftseinheiten dazu dienen, um die hinzutretenden Chlor- oder Bromatome in die Verbindung einzuführen. Dieses sich Aus- und Einhängen der Atome scheint mir jedoch sehr unwahrscheinlich zu sein.

Nach unserer Theorie vereinigt sich das Chlor bei der Bildung der Additionsproducte nach gleichen mechanischen Aequivalenten mit dem im Benzol

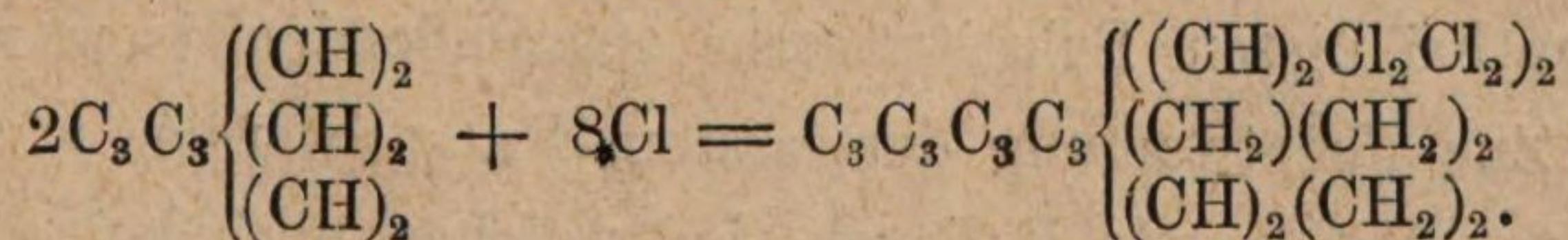


enthaltenen Methylen. Führen wir diese Addition in der Formel des Benzols aus, so erhalten wir zunächst für das Benzoldichlorid die Formel

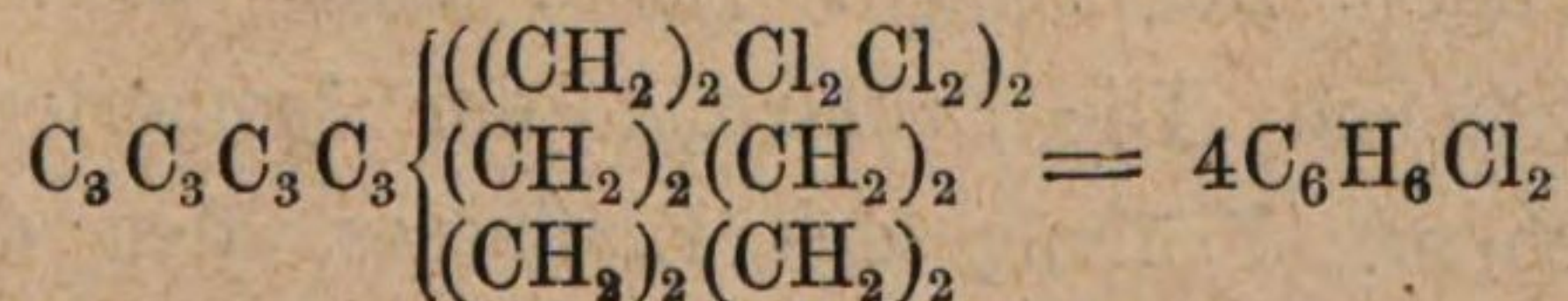


die jedoch in einem zweifachen Widerspruche mit unserer Theorie steht. Erstens deshalb, weil nach den von uns entwickelten Grundsätzen die Körper sich nur nach mechanischen Aequivalenten, d. h. nach solchen Gewichtsmengen vereinigen, welche durch gleich lange Formeln ausgedrückt werden, die Gewichtsmenge des Kohlenstoffs $C_3 C_3$ daher nicht in Verbindung sein kann mit einer mechanisch doppelt so grossen Gewichtsmenge $(CH_2)_2 Cl_2 Cl_2$, und zweitens, weil das entstandene Methylenchlorid, als nach dem Typus des Sumpfgases gebildet, einwerthig ist und daher das zweiwerthige Methylen $(CH_2)_2$ nicht hinreichend vertritt.

Anders verhält es sich damit, wenn wir annehmen, dass die Einwirkung des Chlors gleichzeitig auf zwei Aequivalente Benzol erfolgt. Die Bildung des Benzoldichlorids geschieht dann nach folgendem Schema:



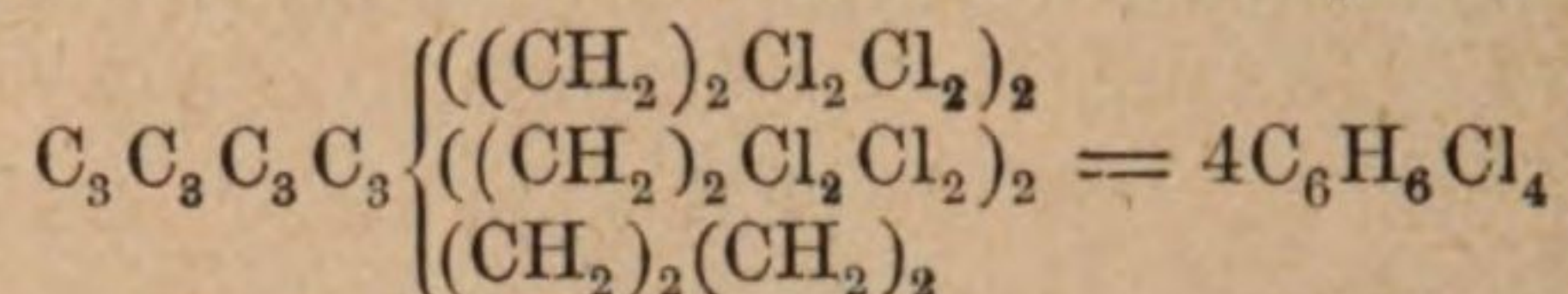
Die Formel



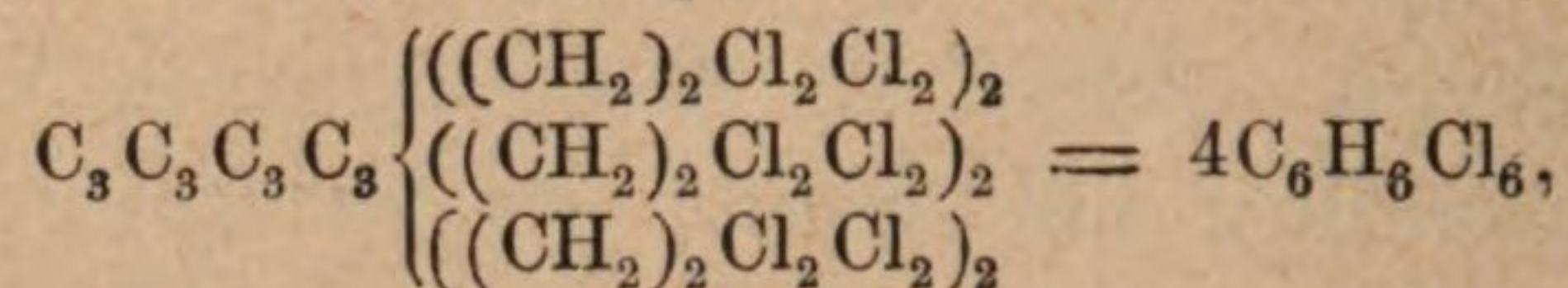
ist die wahre rationelle Formel des Benzoldichlorids. Sie zeigt uns, wie das innerhalb zweier Aequivalente Benzol gebildete Methylenchlorid ein Drittel des Methylen ersetzt, während die übrigen Aequivalente des Methylen sich zu einander addiren und dadurch eine vollständige

Aequivalenz aller Theile der Verbindung hervorbringen. Das Benzoldichlorid ist nach der letzten Formel völlig normal gebildet; es ist ein Benzol, in welchem ein Drittel des Methylen durch eine chemisch äquivalente Menge Methylenchlorid ersetzt ist.

Wirkt Chlor weiter auf das Benzoldichlorid ein, so entsteht genau in derselben Weise das Benzoltetrachlorid,



und bei fortgesetzter Einwirkung das Benzolhexachlorid

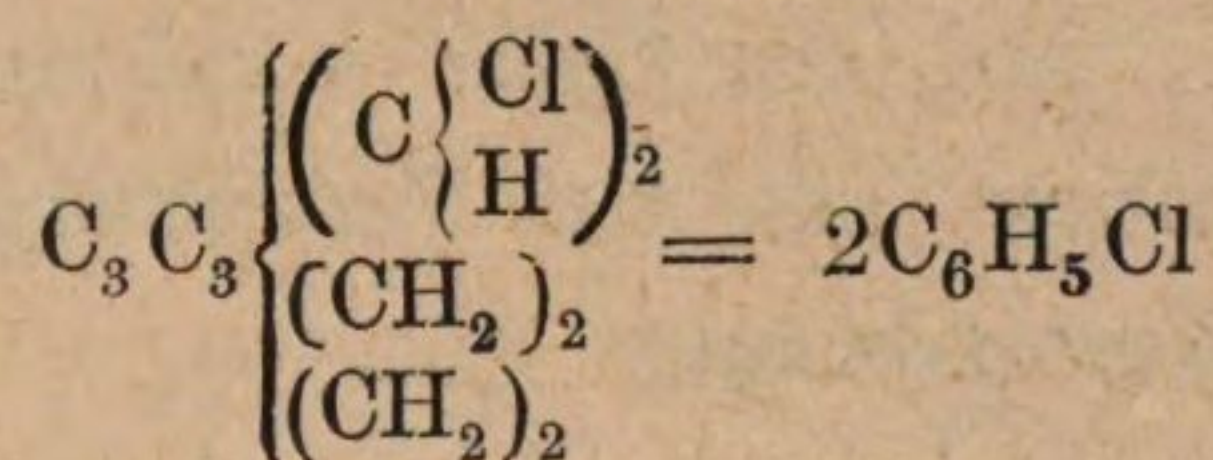


welches als ein Propylen erscheint, in welchem sämtlicher Wasserstoff durch Methylenchlorid ersetzt ist.

Unsere Formeln lassen die Ursache erkennen, warum die Gewichtsmenge C_6H_6 des Benzols sich nur mit doppelten Aequivalenten Chlor vereinigt, warum nur drei solcher Verbindungen bekannt sind und warum es bisher nicht gelungen ist, mehr als sechs Aequivalente Chlor mit dem Benzol zu vereinigen.

Substitutionsproducte. Die Substitutionsproducte des Benzols entstehen auf die Weise, dass der Wasserstoff desselben durch andere Elemente oder zusammengesetzte Körper nach chemisch äquivalenten Mengen ersetzt wird. Nach der Zahl der unabhängig von einander bestehenden, mechanischen Aequivalente Wasserstoff, welche im Benzol ersetzt werden, hat man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate zu unterscheiden. Zwei Aufgaben treten uns hier entgegen; erstens die Veränderungen zu erkennen, welche innerhalb des Benzols bei der Substitution des Wasserstoffs vor sich gehen, und zweitens die Ursache der bei diesen Substitutionen stattfindenden Isomerien nachzuweisen. Zur Beantwortung der ersten Frage werden wir uns der Monoderivate des Benzols bedienen, bei welchen noch keine Isomerien vorkommen und deren rationelle Formeln daher ohne Weiteres aufgestellt werden können. Die Erklärung der Isomerien erfordert dagegen eine eingehende Prüfung des Einflusses, den die Substitution des Wasserstoffs in dem einen oder in dem anderen Methylenarme des Benzols auf die Eigenschaften der Verbindung haben kann. Wir beginnen mit der Aufstellung der rationellen Formeln für die verschiedenen Monoderivate des Benzols.

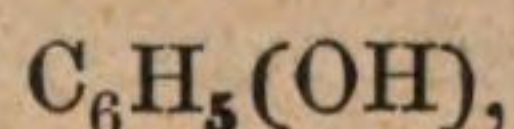
Monochlorbenzol Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Benzols entstehen durch Spaltung der oben erwähnten Additionsproducte, indem sie beim Erhitzen die Hälfte des Chlors oder Broms in Form von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure verlieren. Sie bilden sich auch bei directer Einwirkung von Chlor und Brom auf flüssiges Benzol. Jodsubstitutionsproducte erhält man, wenn Benzol mit Jod und Jodsäure erhitzt wird. Der innere Vorgang dabei ist ein einfacher Ersatz der Bewegungen des Wasserstoffs durch die mechanisch äquivalenten Bewegungen eines Halogens. Die rationelle Formel des Monochlorbenzols



ergibt sich daher in einfacher Weise, wenn wir in der Formel des Benzols ein Aequivalent Wasserstoff durch das Zeichen des Chlors ersetzen.

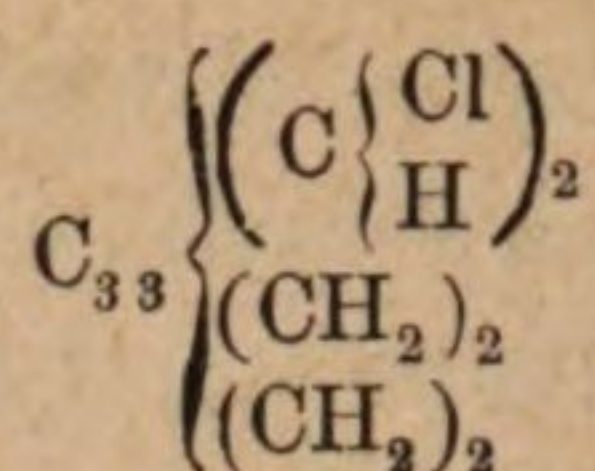
Die rationellen Formeln der höheren Chlorderivate des Benzols könnten in derselben Weise entwickelt werden, wenn die dabei eintretenden Isomerien nicht eine vorangehende Untersuchung über die dem Chlor in der Formel anzuweisende Stellung erfordern würden.

Oxybenzol. Wird Monochlorbenzol mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so entsteht Monoxybenzol. Die Strukturtheorie gibt dieser Verbindung die Formel

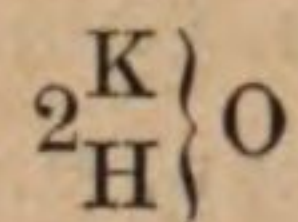


d. h. sie nimmt an, dass ein Atom Sauerstoff im Benzol an die Stelle eines Wasserstoffatoms tritt und durch seine freibleibende Affinität noch ein Atom Wasserstoff in die Verbindung einführt. Ein solcher Vorgang ist nach unserer Theorie nicht möglich, da die Vertretung der Körper nicht nach Atomen, sondern nach chemisch äquivalenten Gewichtsmengen erfolgt. Die einzige Berechtigung, welche die Formel der Strukturtheorie beanspruchen kann, ist die, dass sie den Hinzutritt des Sauerstoffs zum Benzol und die Veränderung erkennen lässt, welche ein Aequivalent Wasserstoff erleidet, indem es die Eigenschaften eines typischen Wasserstoffs annimmt und durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden kann.

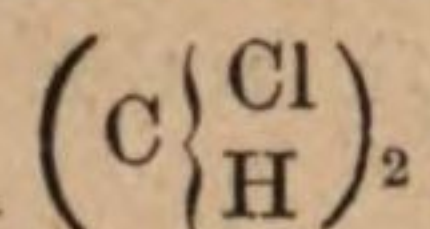
Um die rationelle Formel des Oxybenzols zu ermitteln, müssen wir seine Entstehungsart genauer verfolgen. Wird das Monochlorbenzol



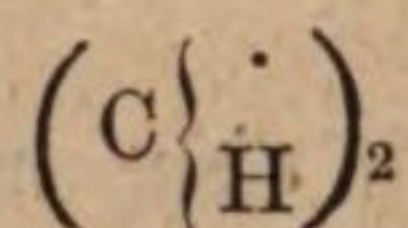
der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung



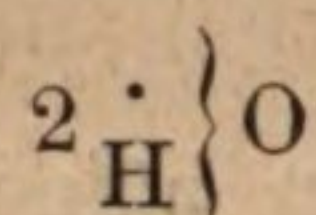
ausgesetzt, so geht die Wechselwirkung zwischen dem Kalihydroxyde und dem im Benzol enthaltenen Chlormethylen



vor sich. Das Kalium und das Chlor verbinden sich mit einander und treten als Chlorkalium aus den Verbindungen aus. Es bleiben momentan die beiden Verbindungen

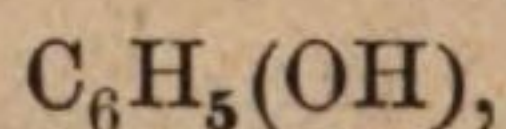


und das Hydroxyl

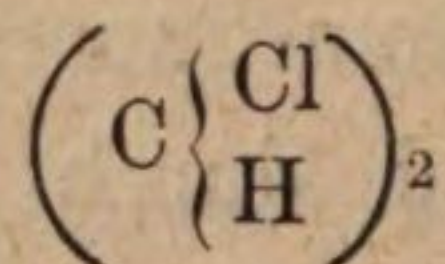


nach, die als lückenhaft nicht existenzfähig sind. Es fragt sich, auf welche Weise die entstandenen Lücken ausgefüllt werden.

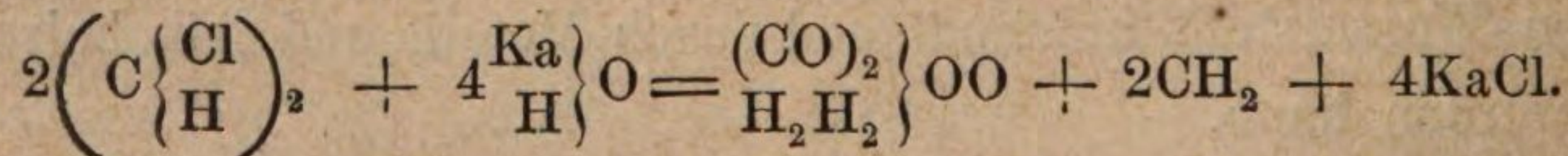
Nun wissen wir aber, dass dem Oxybenzol



obgleich es einen typischen Wasserstoff in sich enthält, dennoch die Eigenschaft abgeht, ein Aldehyd oder eine Säure zu bilden. Wir schliessen daraus, dass ein Theil des Kohlenstoffs des zerstörten Chlormethylens

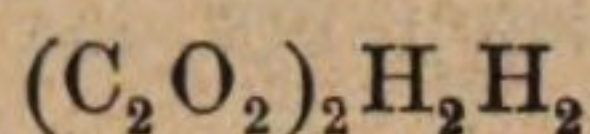


sich in keiner directen Verbindung mehr mit Wasserstoff befindet, durch dessen Substitution, wie wir es häufig gesehen haben, die Bildung einer Säure möglich wäre. Das austretende Chlor wird daher im Methylen nicht durch Wasserstoff, sondern durch Sauerstoff ersetzt. Der zweiwerthige Sauerstoff kann aber das einwerthige Chlor nicht ohne Weiteres ersetzen, daher geht auch hier die Wechselwirkung zwischen verdoppelten Gewichtsmengen nach folgendem Schema vor sich:

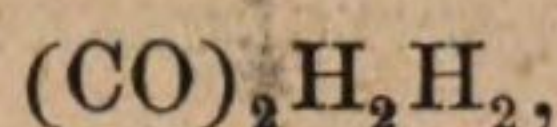


Der innere Vorgang ist folgender: Ein Theil des Kohlenstoffs bleibt in Verbindung mit dem Wasserstoff und bildet wieder Me-

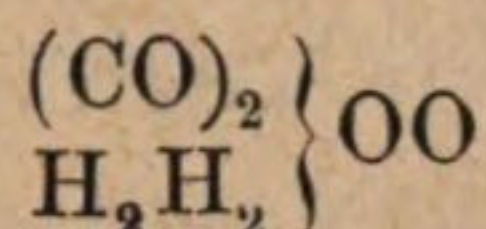
thylen, $2(\text{CH}_2)$; ein anderer Theil verbindet sich mit einer chemischen äquivalenten Menge Sauerstoff zu Kohlenoxyd; dieses vereinigt sich nach dem Typus des Glyoxals



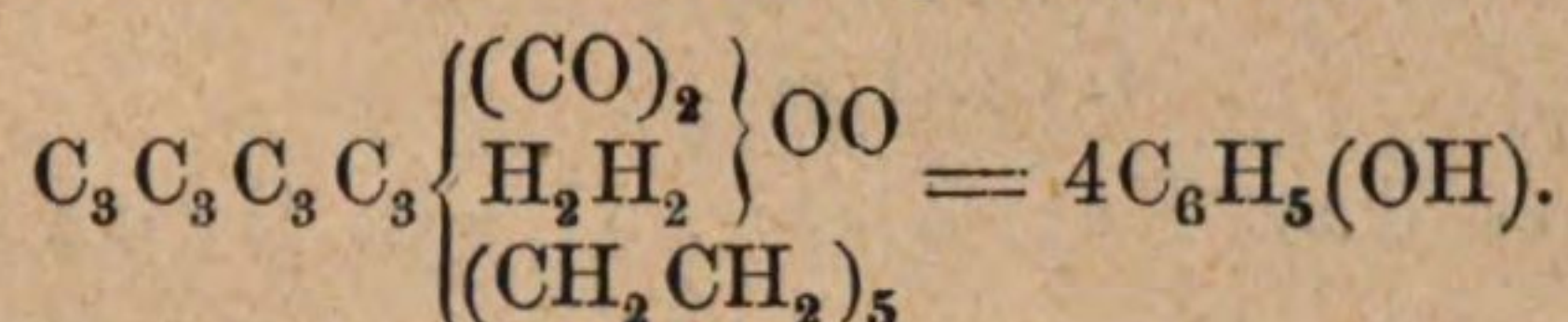
zu einer Verbindung



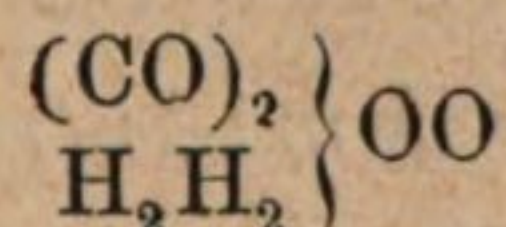
welche durch den vorhandenen Sauerstoff oxydirt wird und in die Verbindung



übergeht. Indem diese Verbindung ein Sechstel des Methylen im Benzol vertritt, entsteht das Monoxybenzol



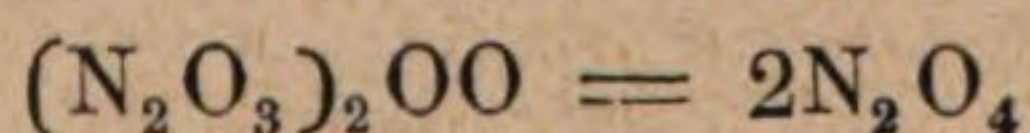
Diese Formel zeigt uns, in welcher Weise das Monoxybenzol den typischen Wasserstoff in sich enthält und dass dieser ebenso wie bei dem Alkoholen durch Metalle, Kalium und Natrium, durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden kann. Das Monoxybenzol weicht aber von den Alkoholen darin ab, dass es durch weitere Oxydation keine Säure und kein Aldehyd zu bilden vermag, weil der Kohlenstoff in dem Arme



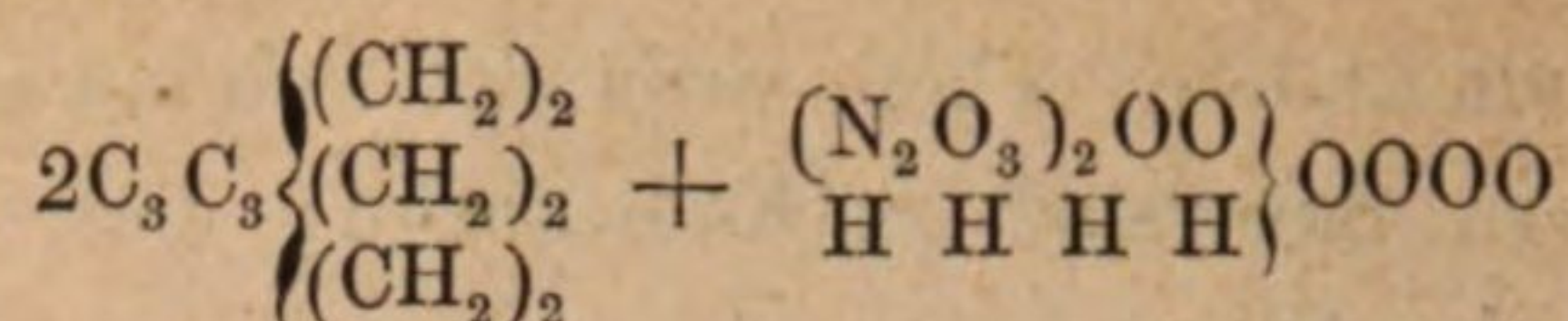
in keiner directen Verbindung mit Wasserstoff steht, durch dessen Vertretung allein die Bildung einer Säure oder eines Aldehyds möglich wäre.

Durch ähnliche Umwandlungen der übrigen Methylenarme des Benzols entstehen die Bi- und Trioxybenzole; die Aufstellung ihrer rationellen Formeln erfordert aber ebenfalls die vorangehende Erklärung der bei ihnen beobachteten Isomerien.

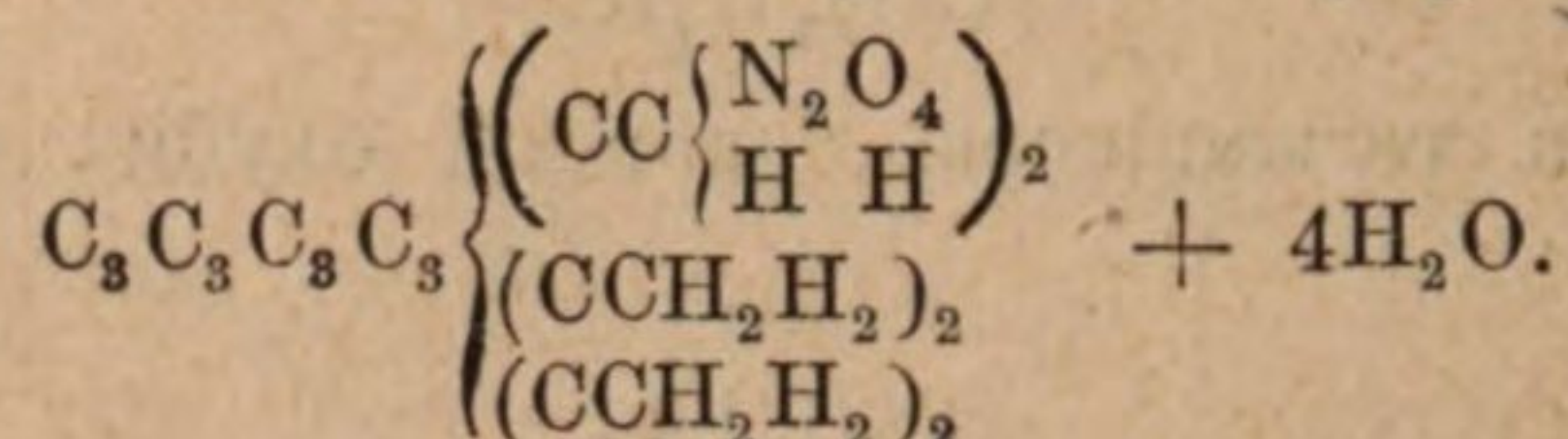
Nitrobenzol. Wenn Benzol mit Wasser vermischt und mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, so entsteht Nitrobenzol. Der innere Vorgang dabei ist ein einfacher Austausch von Wasserstoff gegen eine mechanisch äquivalente Menge von Untersalpetersäure oder des Nitroyls, dessen rationelle Formel



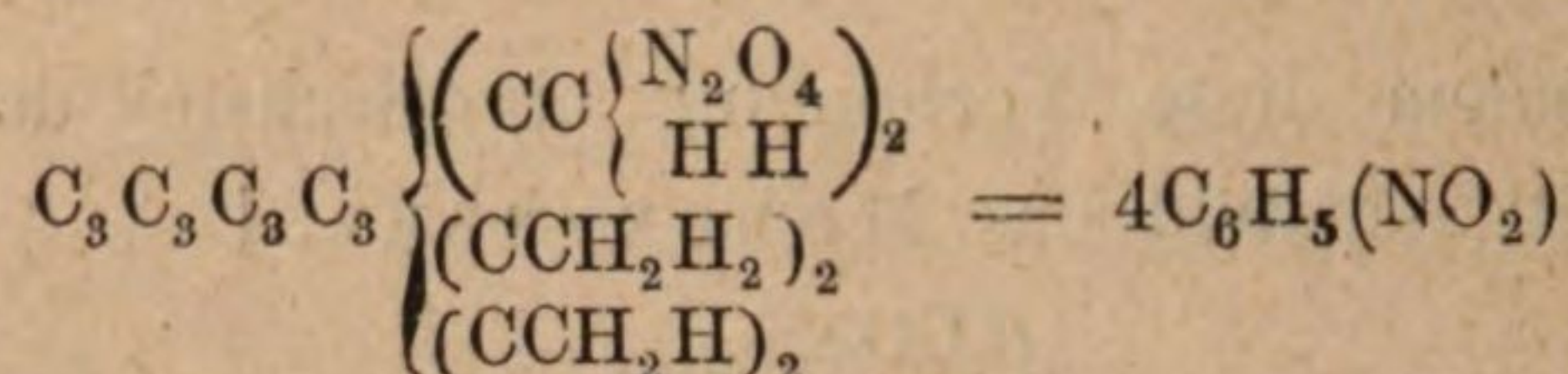
uns aus dem ersten Theile bereits bekannt ist. Aus



wird, wenn wir der Kürze wegen für das nähere Radical der Salpetersäure die einfachere, auf den flüssigen Zustand und niedrigere Temperaturen sich beziehende Umsetzungsformel N_2O_4 benutzen,

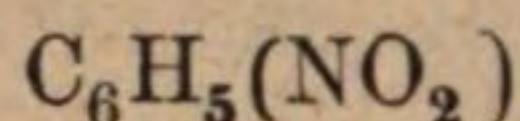


Aus der Formel

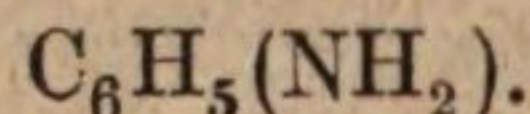


erkennen wir, dass das Nitrobenzol ein Benzol ist, in dem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure ersetzt ist. Durch dieselbe Umwandlung der übrigen Benzolarme entstehen Dinitro- und Trinitrobenzol.

Amidobenzol. Wenn man Nitrobenzol mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit Wasserstoff in statu nascendi behandelt, so tritt der Sauerstoff des Nitroyls in Verbindung mit Wasserstoff als Wasser aus, und an seine Stelle treten ebensoviel Aequivalente Wasserstoff in die Verbindung ein; man erhält das Amidobenzol. Die Strukturtheorie behauptet, dass die Gruppe NO_2 des Nitrobenzols

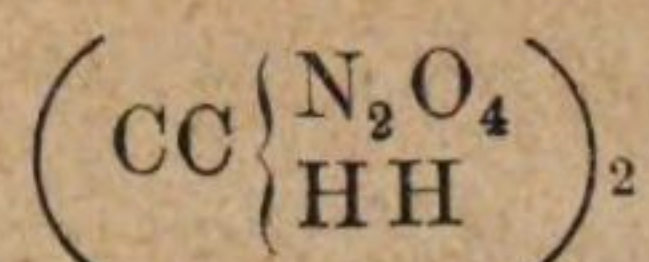


durch die Gruppe NH_2 ersetzt wird und schreibt daher die Formel des Amidobenzols



Dieses ist aber aus zwei Gründen unmöglich. Erstens weil der Wasserstoff den Sauerstoff nur nach chemisch äquivalenten Mengen ersetzen kann, zur Substitution des Sauerstoffs in der Gruppe NO_2 nicht H_2 , sondern mindestens vier Aequivalente Wasserstoff, H_4 , erforderlich sind; zweitens weil die Verbindung NH_2 überhaupt nicht existirt und daher auch im Amidobenzol nicht enthalten sein kann. Die Annahme der Strukturtheorie ist daher nur eine durch die Schreibart der Formeln veranlasste Phantasie; der wahre Vorgang kann nur folgender sein.

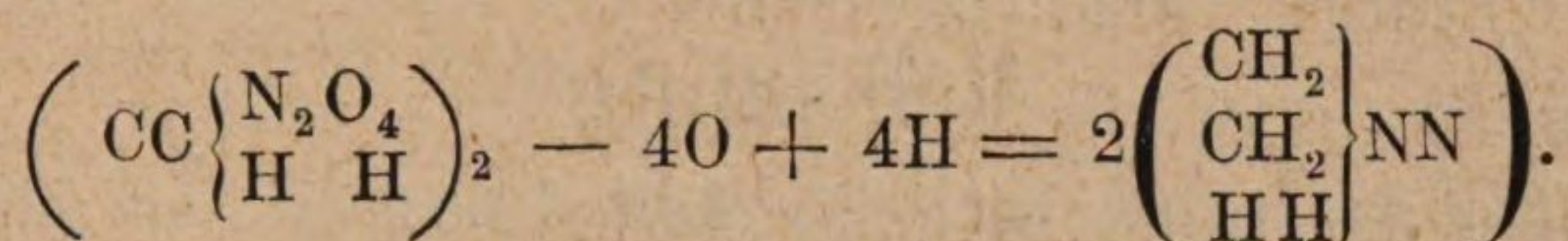
Durch den Austritt des Sauerstoffs aus dem Nitromethylen



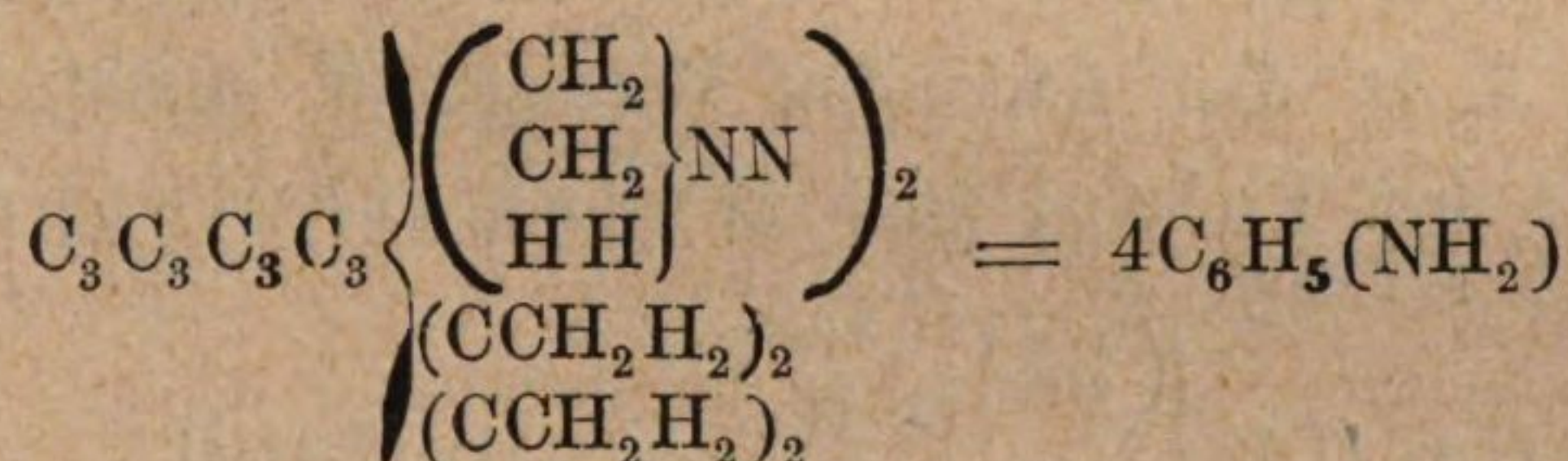
des Nitrobenzols



wird die Aequivalenz der inneren Bewegungen gestört; es muss daher eine Umlagerung der inneren Bewegungen eintreten, durch welche unter Beitritt des erforderlichen Wasserstoffs sich innerhalb des Benzols nach folgendem Schema eine neue normale Verbindung bildet:

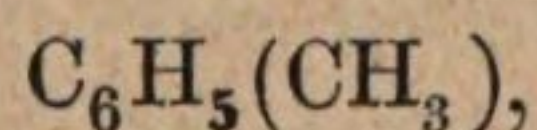


Durch den Austritt des Sauerstoffs und den Eintritt des Wasserstoffs aus dem Nitromethylen entsteht also ein Dimethylenamin, welcher ein Drittel des Methylens im Benzol ersetzt und dadurch Amidobenzol



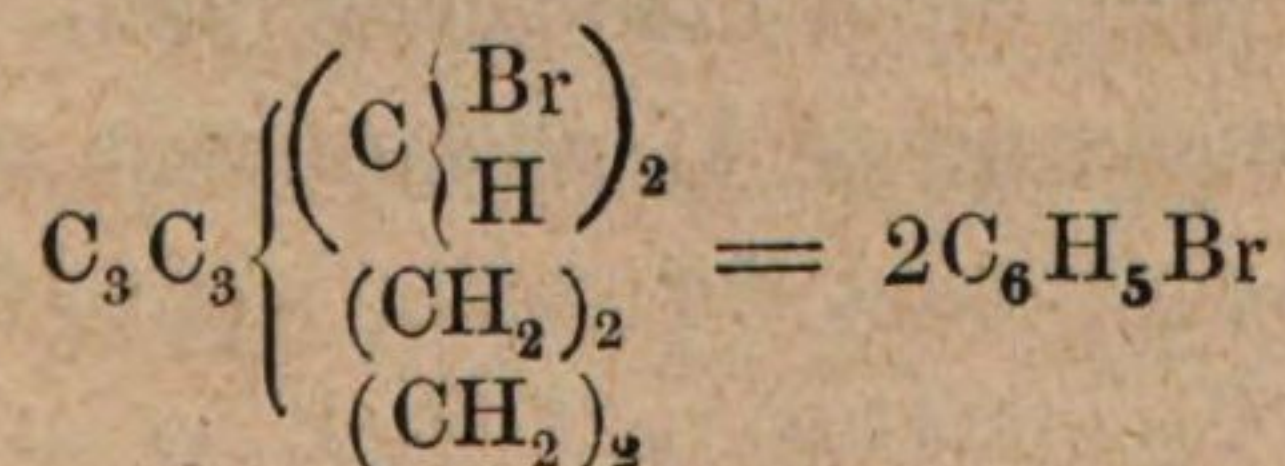
bildet. Auf dieselbe Weise entsteht aus Dinitrobenzol Diamidobenzol, oder wenn nur ein Nitromethylen in Dimethylenamin umgewandelt wird, Nitroamidobenzol.

Toluol. Wie durch Chlor, Brom oder Nitroyl kann der Wasserstoff des Benzols auch durch Alkoholradicale ersetzt werden. So ist das Toluol ein Benzol, in welchem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Methyl substituiert ist. Die Strukturtheorie gibt ihm die Formel

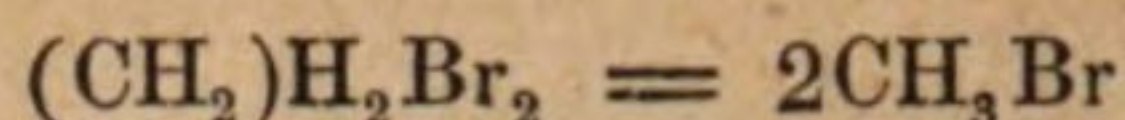


indem sie an der Stelle eines Atoms Wasserstoff die Gruppe CH_3 voraussetzt, was jedoch unmöglich ist, da die Verbindung CH_3 überhaupt nicht existirt. —

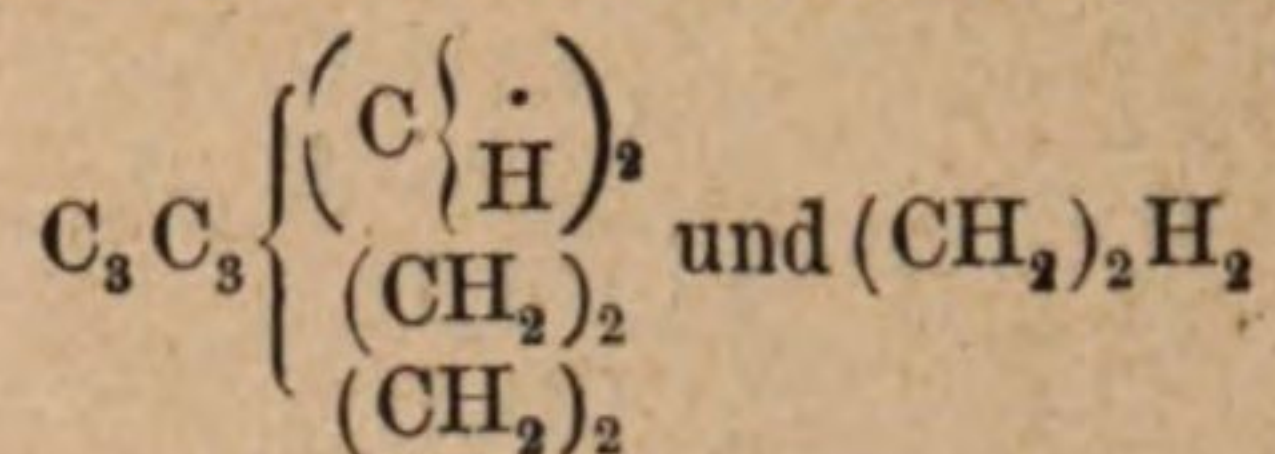
Auf synthetischem Wege wird das Toluol dargestellt, indem man Monobrombenzol



und Methylenbromhydrür (Methylbromid)

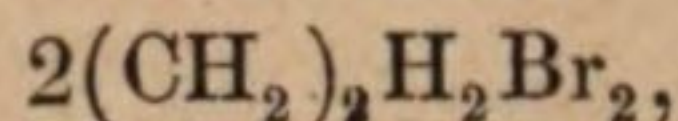


mit Natrium behandelt. Das Natrium entzieht diesen Verbindungen das Brom, und es bleiben die beiden Reste

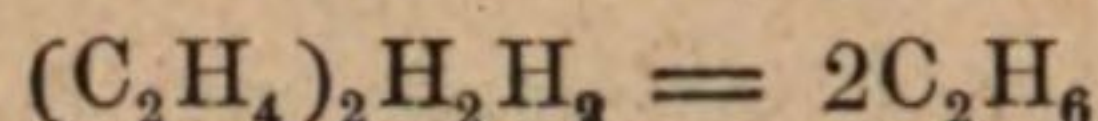


nach, welche als lückenhaft nicht existenzfähig sind und daher eine Umlagerung ihrer inneren Bewegungen erleiden.

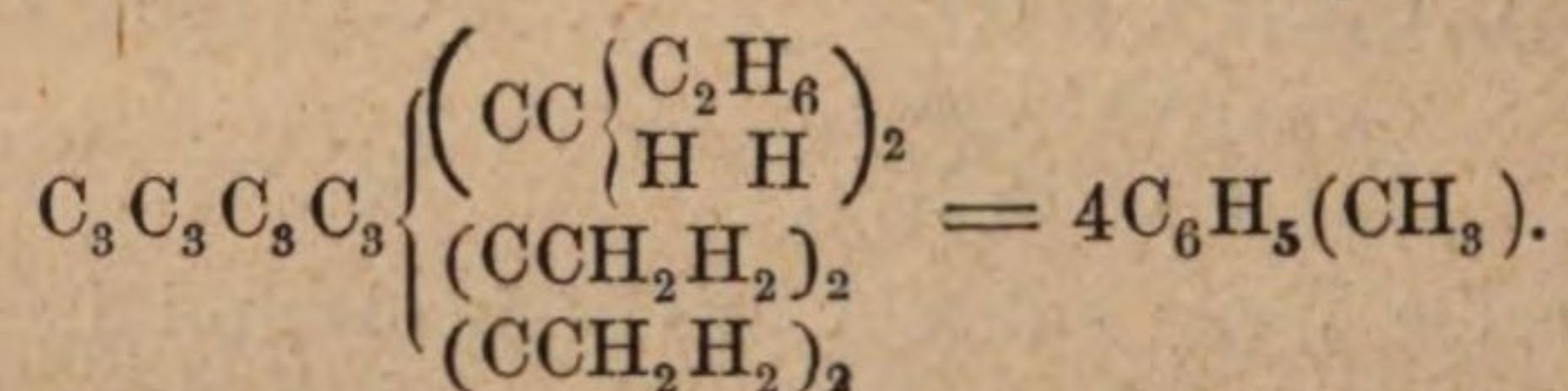
Nun wissen wir aber bereits, dass aus zwei Aequivalenten des Methylenbromhydrürs (Methylbromids)



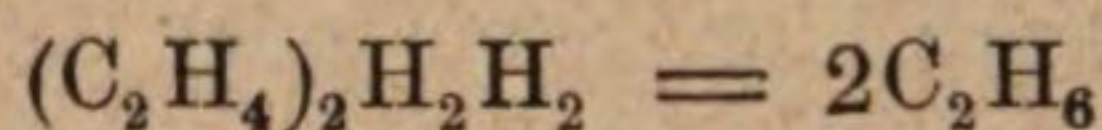
wenn man ihm das Brom entzieht, Aethylenwasserstoff oder Methyl



entsteht. Indem nun dieses Methyl — wofür wir, um unsere Formeln nicht zu sehr zu verlängern, die auf zwei Volumen sich beziehende Umsetzungsformel C_2H_6 benutzen wollen — im Benzol die entstandene Lücke ausfüllt, d. h. den fehlenden Wasserstoff chemisch äquivalent ersetzt, entsteht das Toluol oder Monomethylbenzol



Die vollständig entwickelte Formel des Toluols müsste die rationelle Formel des Methyls

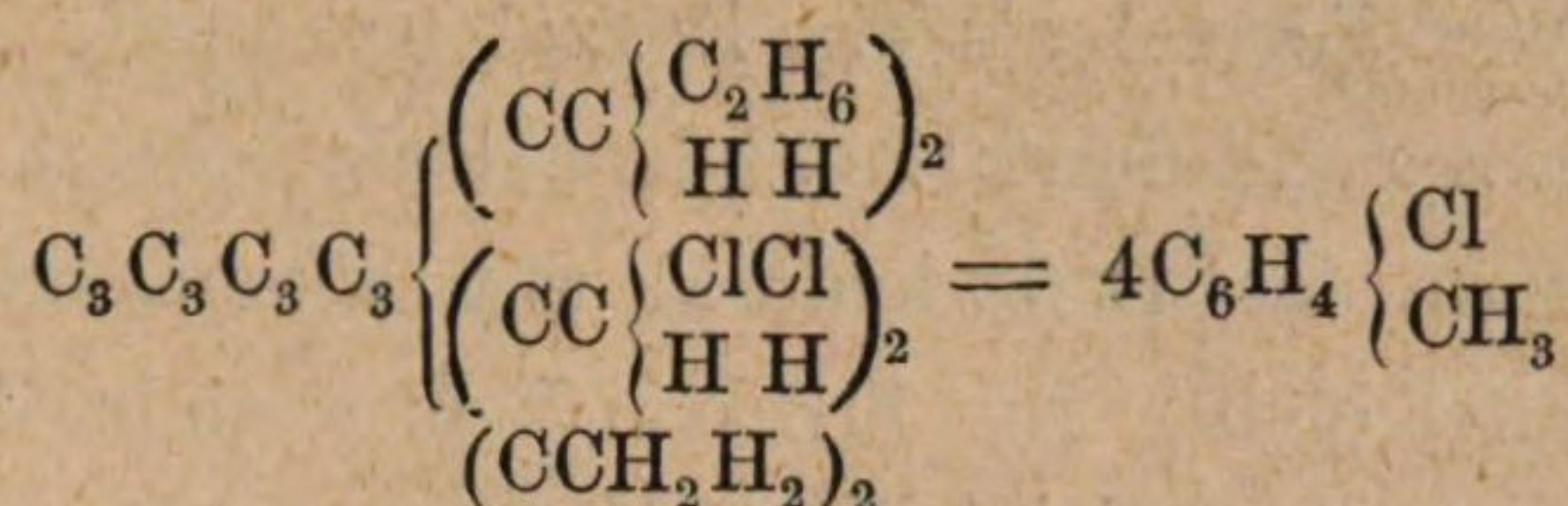


in sich enthalten und wäre dann nochmals um das Doppelte zu verlängern.

Wie im Toluol können auch die übrigen Aequivalente Wasserstoff des Benzols nicht allein durch Methyl, sondern auch durch andere Alkoholradicale ersetzt werden. Es entstehen auf diese Weise die Homologe des Benzols, die alle der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ entsprechen. Dieselben sind grösstentheils, wie das Toluol, künstlich dargestellt worden durch Behandlung geeigneter Bromsubstitutionsproducte des Benzols oder seiner Abkömmlinge, und der Haloidverbindung des neu einzuführenden Alkoholradicals mit Natrium. —

Monochlortoluol und Benzylchlorid. Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur in Toluol, so erhält man Monochlortoluol. Es ist eine bei 157°C . siedende ölige Flüssigkeit, in der das

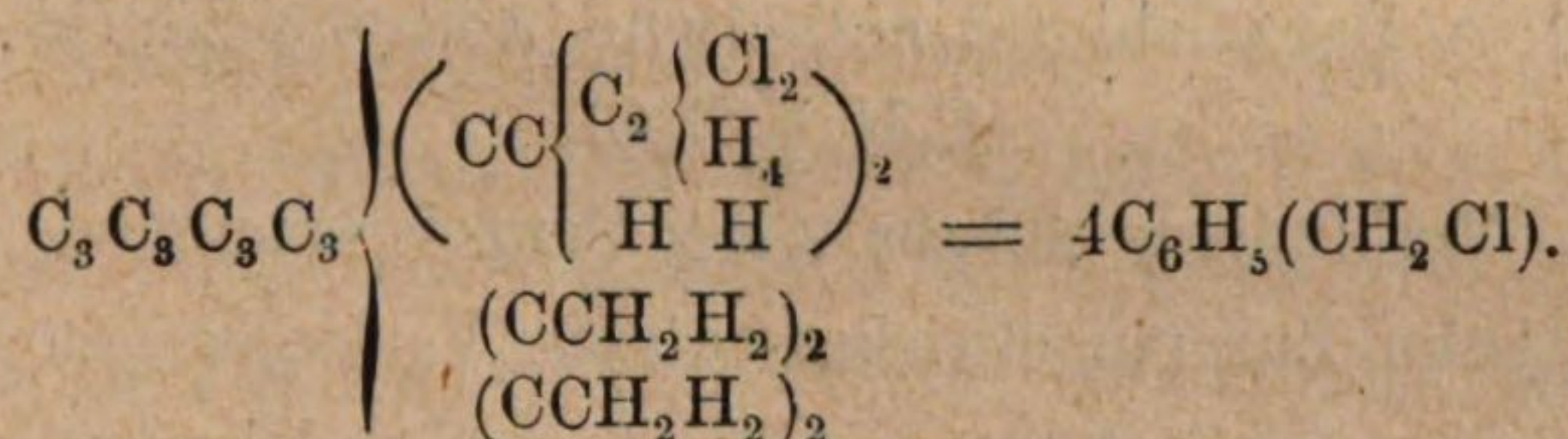
Chlor sich durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen lässt. Man nimmt an, dass das Chlor in diesem Falle den Wasserstoff im Benzolkörper selbst substituirt und man kann daher dieser Verbindung die rationelle Formel



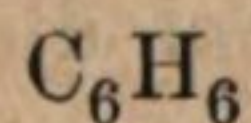
geben, abgesehen von der durch die Isomerien für das Methyl und das Chlor noch zu bestimmenden Stellung in der Formel.

Leitet man dagegen den Dampf des Toluols in Chlorgas, so erhält man das mit dem Monochlortoluol isomere Benzylchlorid, eine bei 175° C. siedende Flüssigkeit, in welcher das Chlor weniger fest gebunden ist, und von der daher angenommen wird, dass das Chlor in ihr den Wasserstoff des Toluols im Methyl ersetzt.

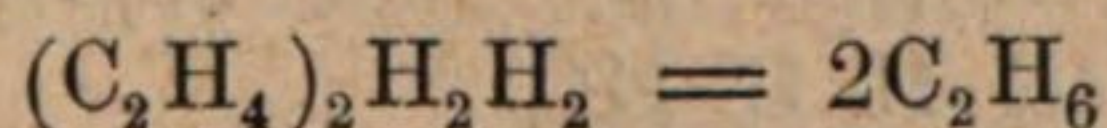
Die rationelle Formel dieser Verbindung ist daher



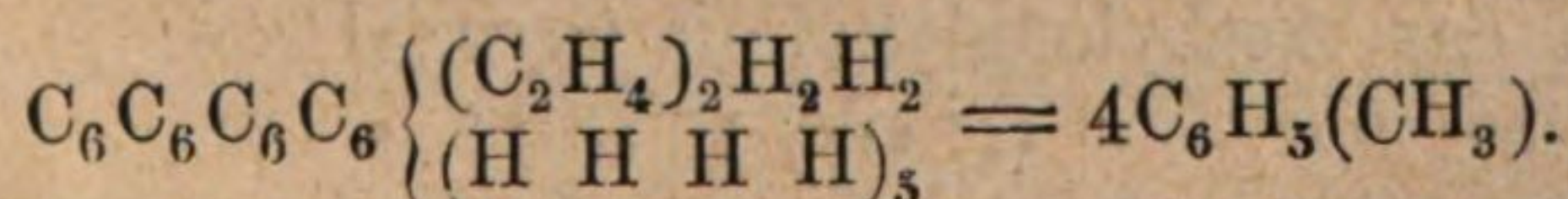
Benzylalkohol und Benzoësäure. Das Benzylchlorür ist der Ausgangspunkt zur Darstellung des Benzylalkohols. Um seine weiteren Umwandlungen deutlich erkennen zu können, ist jedoch die Einführung der vollständig entwickelten rationellen Formel des Methyls in der Formel des Toluols erforderlich. Damit aber unsere Formeln nicht zu sehr in die Länge gezogen werden, so vereinigen wir sämmtlichen aus dem Benzol stammenden Kohlenstoff in einem Zeichen zusammen, was ohne Weiteres geschehen kann, da derselbe bei den folgenden Umsetzungen unangetastet bleibt, d. h. wir gehen von der empirischen Formel



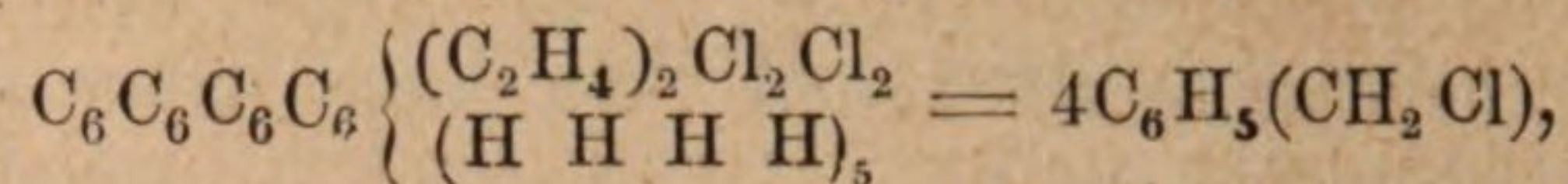
des Benzols aus. Um in dieser Formel Raum für das Methyl



zu schaffen, müssen wir sie zuerst vervierfachen und erhalten dann durch Substitution des Wasserstoffs für das Toluol die Formel



Wird nun im Toluol ein Theil des Wasserstoffs des Methyls durch Chlor ersetzt, so erhält man das Benzylchlorid



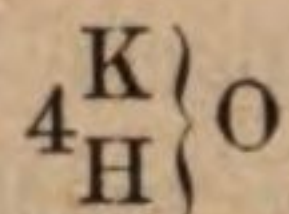
welches nach dieser Formel als ein Benzol erscheint, in welchem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Aethylenchlorid ersetzt ist.

Behandelt man das Benzylchlorid mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht Benzylalkohol. Die Strukturtheorie giebt ihm die Formel

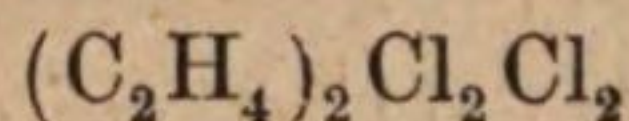
$$C_6H_5, CH_2(OH),$$

d. h. sie nimmt an, dass das Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird und dass dieses dann wieder ein Atom Wasserstoff in die Verbindung einführt, ein Vorgang, an den wir in diesem Falle ebenso wenig glauben können, wie bei der Bildung des Oxybenzols.

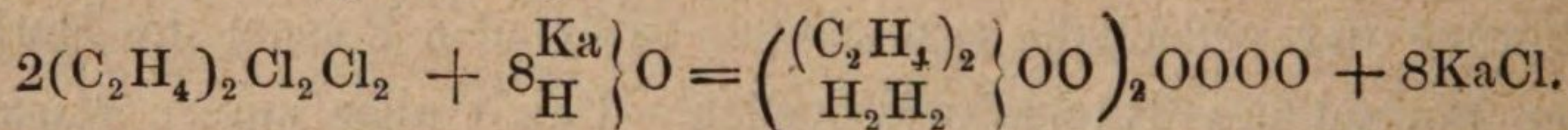
Nach unserer Theorie kann durch die Einwirkung des Kalihydroxyds



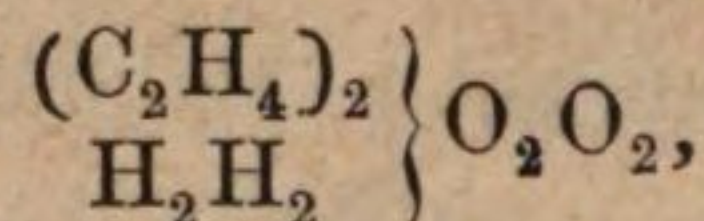
auf das in dem Benzolchlorid enthaltene Aethylenchlorid



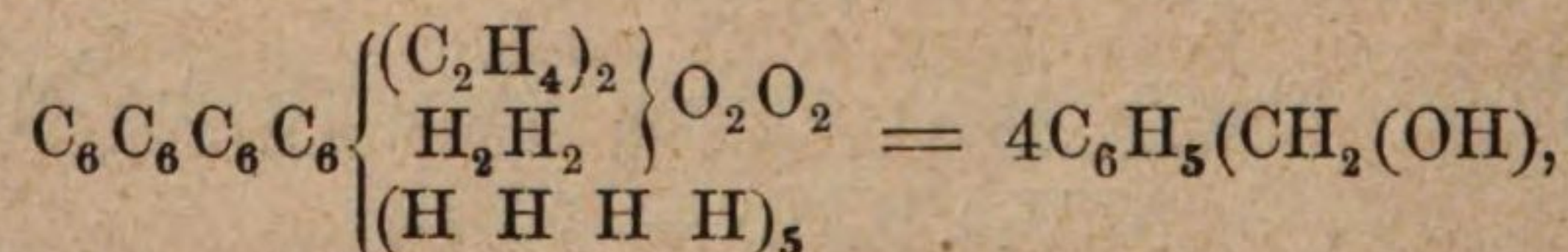
keine andere Verbindung innerhalb des Benzols entstehen, als diejenige, welche auch beim Zusammenwirken dieser Verbindungen auf einander im freien Zustande erhalten werden könnte und welche auf synthetischem Wege aus dem Aethylenchloride durch Einwirkung von essigsaurem Silber und Kalihydrat dargestellt worden ist und zwar Aethylenglykol nach der Formelgleichung



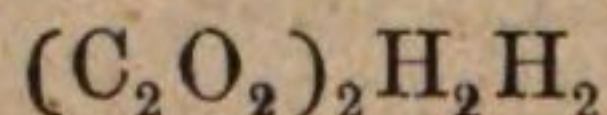
Schreiben wir die Formel des Aethylenglykols



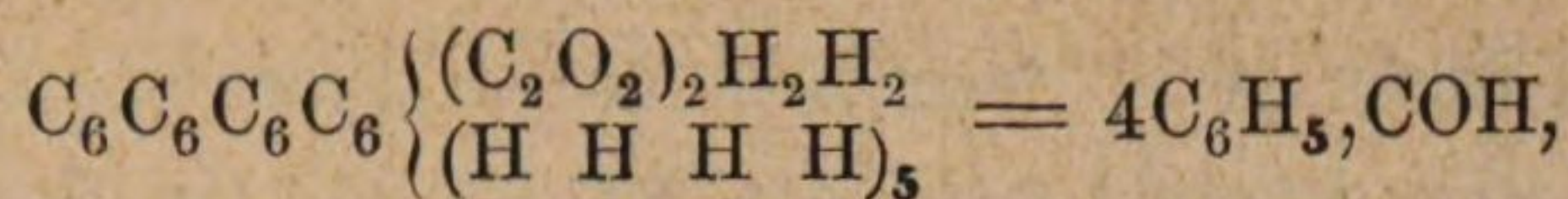
so können wir sie in die Formel des Benzylchlorids statt des Aethylenchlorids einführen, ohne diese nochmals verlängern zu müssen, und erhalten dann für den Benzylalkohol die Formel



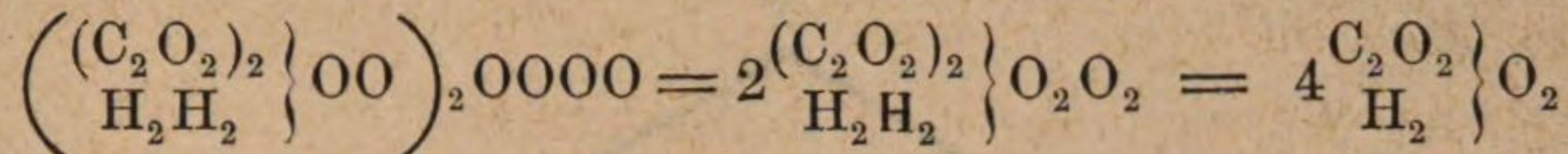
nach welcher derselbe als ein Benzol erscheint, in dem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Aethylenglykol ersetzt ist. Durch Oxydation verwandelt sich das Aethylenglykol in Glyoxal



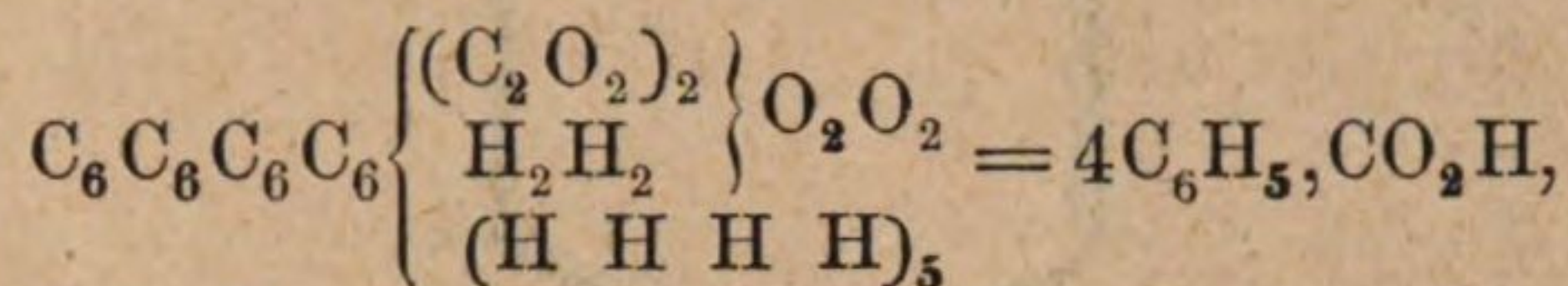
und der Benzylalkohol in Benzaldehyd



und ebenso, wie durch weitere Oxydation das Glyoxal in Oxalsäure



übergeht, so entsteht auch aus Benzaldehyd Benzoesäure

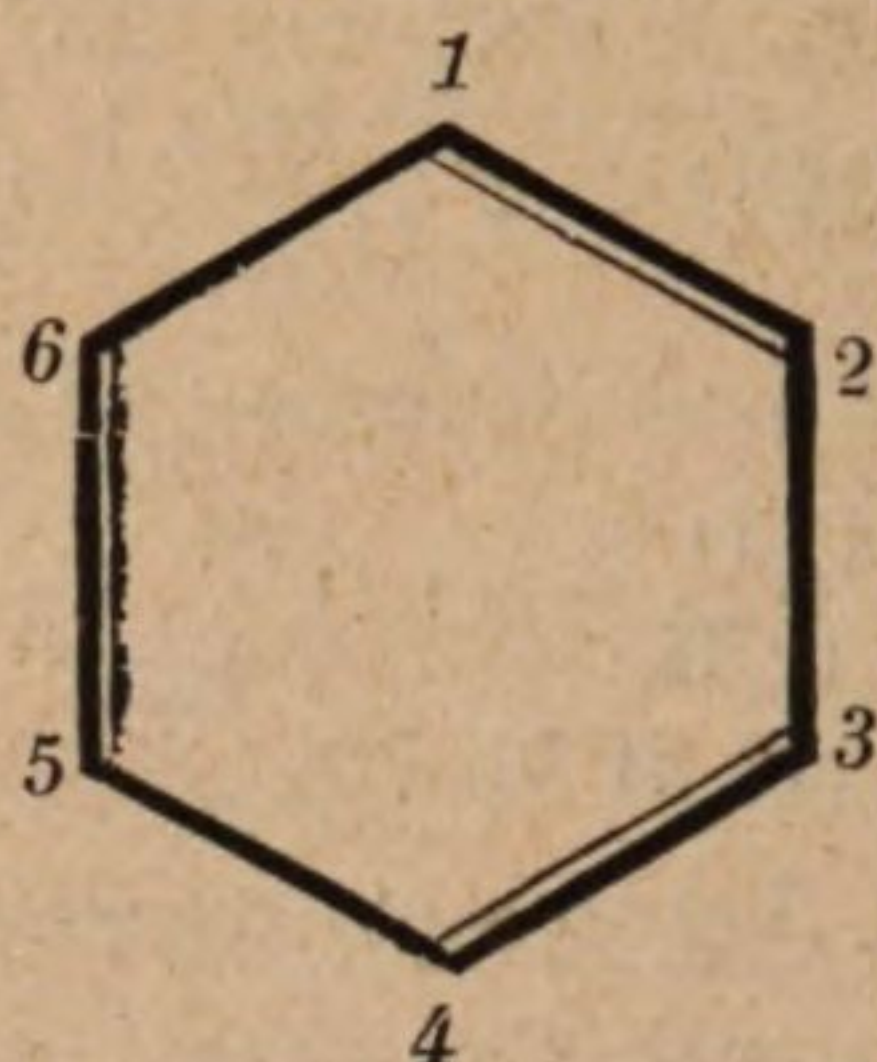


welche daher als Benzol betrachtet werden kann, in welchem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Oxalsäure ersetzt ist.

Isomerien der Biderivate. Bisher haben wir uns nur mit den Monoderivaten des Benzols beschäftigt; da für sie keine Isomerien nachgewiesen sind, so beschränkte sich unsere Aufgabe darauf, die im Innern des Benzols vorsichgehenden Veränderungen zu erkennen und ihnen durch unsere rationellen Formeln einen entsprechenden Ausdruck zu geben. Indem sich diese Veränderungen in den übrigen Armen des Benzols nicht allein in gleichartiger, sondern auch in verschiedenartiger Weise wiederholen, entstehen die höheren Derivate des Benzols, und es tritt an uns die Aufgabe heran, nicht nur die inneren Veränderungen des Benzols zu erkennen, welche jedoch nur in Wiederholungen desselben Vorgangs bestehen und deren Erklärung durch die Aufstellung der rationellen Formeln für die Monoderivate bereits gegeben ist, sondern auch die Ursache nachzuweisen, durch welche beim Eintritt gleichartiger Bewegungen in das Benzol die aus ihnen hervorgehenden resultirenden inneren Bewegungen und daher auch die äusseren Eigenschaften der entstehenden isomeren Verbindungen verschieden von einander sein können.

Nach der in der Strukturtheorie noch am meisten verbreiteten Ansicht sind nicht nur die sechs Kohlenstoffatome des Benzols symmetrisch mit einander verbunden, sondern auch die sechs Wasserstoffatome nehmen im Benzolkern völlig analoge Plätze ein und sind daher gleichwerthig. Es wird daraus geschlossen, dass das Benzol und seine durch die Substitution des Wasserstoffs entstehenden Monoderivate keine verschiedene Constitution besitzen können, wie man auch in der That für sie keine isomeren Verbindungen beobachtet hat. Die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modificationen, die man von den Biderivaten des Benzols an beobachtet, wird in der Verschiedenheit der

relativen Stellung gesucht, welche die den Wasserstoff substituierenden Elemente oder Radicale in dem Benzolkern einnehmen. Zur näheren Erläuterung dieser Ansicht wird das Benzol als ein Sechseck

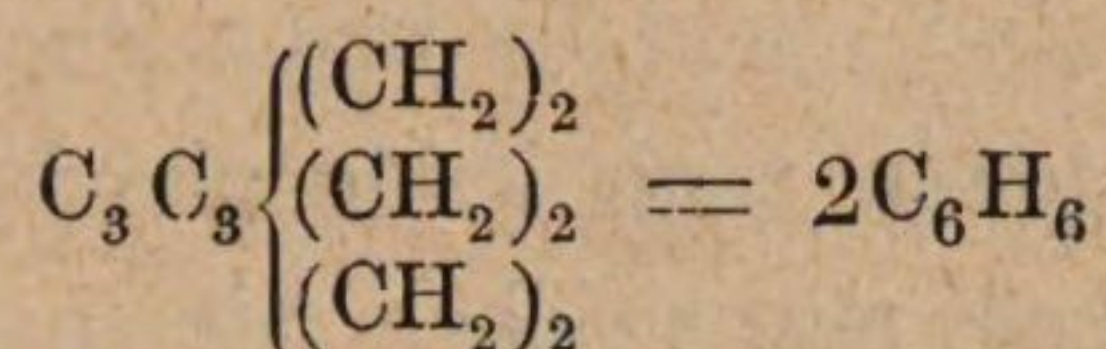


dargestellt und die Stellen der einzelnen Wasserstoffatome mit Zahlen von 1 bis 6 bezeichnet. Es können keine isomeren Benzolabkömmlinge entstehen, wenn nur ein Wasserstoffatom durch ein anderes Radical vertreten wird, weil es völlig gleichbedeutend ist, welche von den sechs gleichwerthigen Stellen von ihm eingenommen wird, ebenso wie es ganz gleichgültig ist, von welcher Stelle an man mit der Numerirung der Plätze beginnt. Werden aber zwei Wasserstoffatome durch andere elementare oder zusammengesetzte Radicale vertreten, so können sie nach der Strukturtheorie die Stellungen 1, 2; 1, 3; 1, 4; 1, 5; 1, 6 einnehmen. Die Stellungen 1, 2 und 1, 6, sowie 1, 3 und 1, 5 werden aber in der Strukturtheorie als identisch betrachtet und daher nur die Combinationen 1, 2; 1, 3 und 1, 4 als unter einander relativ verschieden vorausgesetzt. Daraus wird ferner geschlossen, dass für die verschiedenen Biderivate des Benzols nur je drei isomere Modificationen möglich sind; und in dem Umstande, dass in der That keine grössere Anzahl von Isomeren beobachtet worden ist, ein Beweis für die Richtigkeit der Strukturtheorie erblickt.

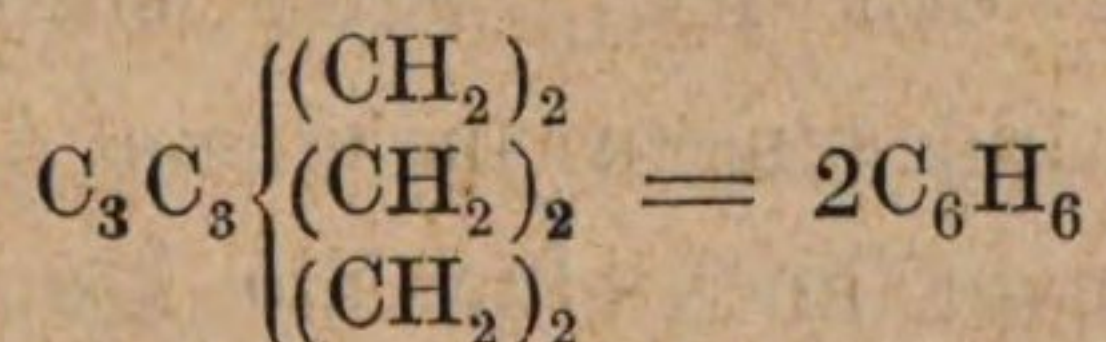
Für uns sind diese Auseinandersetzungen völlig werthlos, weil die atomistischen und molecularen Vorstellungen, als auf einer durchgängig hypothetischen Grundlage aufgebaut, jeder thatsächlichen Bestätigung entbehren und — wir wiederholen es nochmals — weil wir in der Voraussetzung einer verschiedenen Lagerung der Atome keine genügende Erklärung für die verschiedenen Eigenschaften der isomeren Verbindungen erblicken können, da die Molecüle, mögen die Atome in ihnen auf die eine oder andere Weise gruppirt sein, an Zusammensetzung und Masse sich völlig gleich bleiben.

Nach unserer Theorie entstehen die chemischen Verbindungen

nicht durch eine Aneinanderlagerung der Atome, sondern durch die Vereinigung der inneren Bewegungen zweier Körper zu resultirenden Bewegungen, durch welche dann die Eigenschaften der neu gebildeten Verbindung bestimmt werden. Unsere chemischen Zeichen und Formeln, welche, auf den freien Zustand der Körper bezogen, solche Gewichtsmengen bedeuten, welche als Träger äquivalenter Bewegungen im Dampfzustande ein bestimmtes Volumen einnehmen, sind in den Formeln der höheren Verbindungen nur noch die Repräsentanten der einzelnen Componenten zu den resultirenden inneren Bewegungen der zusammengesetzten Körper. Wenn wir also dem Benzol die Formel



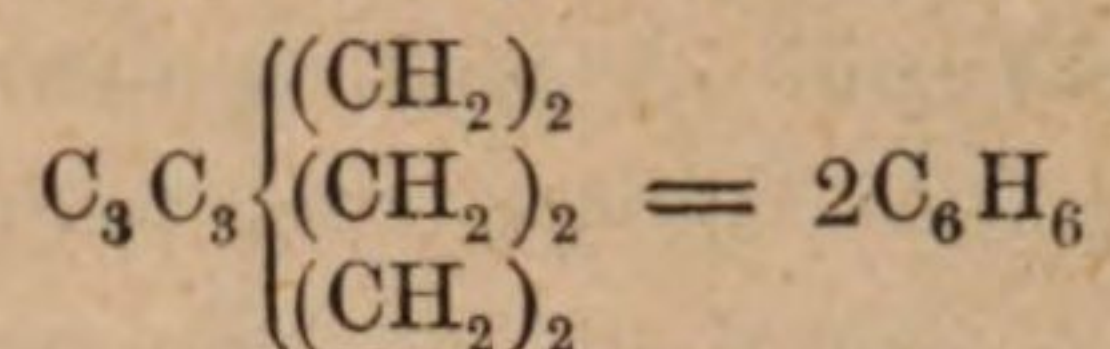
geben, so stellt sie uns zwar selbst eine bestimmte Gewichtsmenge dar, welche durch ihre inneren Bewegungen fähig ist, im Dampfzustande 4 Volumen einzunehmen; die einzelnen Zeichen in ihr entsprechen aber nur den Componenten dieser Bewegungen und lassen ihren Werth und ihr Herkommen erkennen; sie deuten darauf hin, dass die inneren Bewegungen des dreifachen Kohlenstoffs, C_3C_3 , sich mit den inneren Bewegungen einer chemisch äquivalenten Menge Methylen verbunden haben, wodurch ein Körper mit solchen Eigenschaften entstanden ist, den wir als Benzol bezeichnen. Alle inneren Bewegungen der Körper sind aber nach den tiefer eingehenden Vorstellungen unserer Theorie Vibrationen. Wenn wir also in der Formel des Benzols



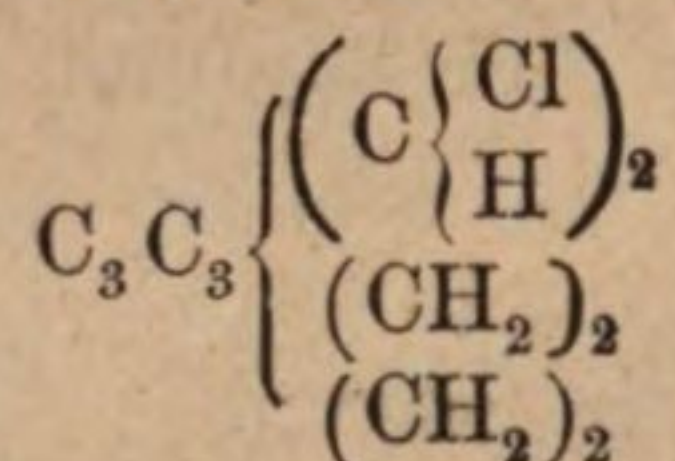
die Formel des Methylen CH_2 dreimal übereinander schreiben, so verbinden wir damit die Vorstellung, dass die inneren Bewegungen des Methylen im Benzol als drei von einander zu unterscheidende Vibrationssysteme enthalten sind. Zwar müssen diese aus dem Methylen stammenden Vibrationen des Benzols, da sie durch gleiche Formeln dargestellt werden, auch an Schwingungsdauer und Intensität völlig gleich sein, dadurch ist aber nicht ausgeschlossen, dass sie an Schwingungsrichtung und Schwingungsphase von einander verschieden sein können. Nehmen wir nun an, dass die Schwingungsrichtungen der drei aus dem Methylen stammenden Componenten der innern Bewegungen des Benzols symmetrisch zu einander gelegen sind, dass sie sich etwa unter einem rechten Winkel schneiden und dass die Differenz

ihrer Schwingungsphasen eine gleiche ist, d. h. dass jedes dieser Vibrationssysteme um $\frac{1}{3}$ Schwingungsdauer vor oder hinter einem anderen ist, so sind die inneren Bewegungen des Benzols genau bestimmt und für denselben daher auch keine isomeren Verbindungen möglich.

Werden nun in einem Methylenarme des Benzols



die Bewegungen eines Aequivalents Wasserstoffs durch die mechanisch äquivalenten Bewegungen eines anderen Bestandtheils, z. B. durch die des Chlors, ersetzt, so sind ebenfalls keine Isomerien möglich, weil die neu eintretenden Vibrationen noch keine gleichartigen Bewegungen in der Verbindung antreffen, mit welchen sie interferiren könnten und daher in ihrer vollen Intensität und Eigenthümlichkeit fortbestehen. Es ist daher völlig gleich, in welchem Methylenarme des Benzols bei der Bildung des Monochlorbenzols

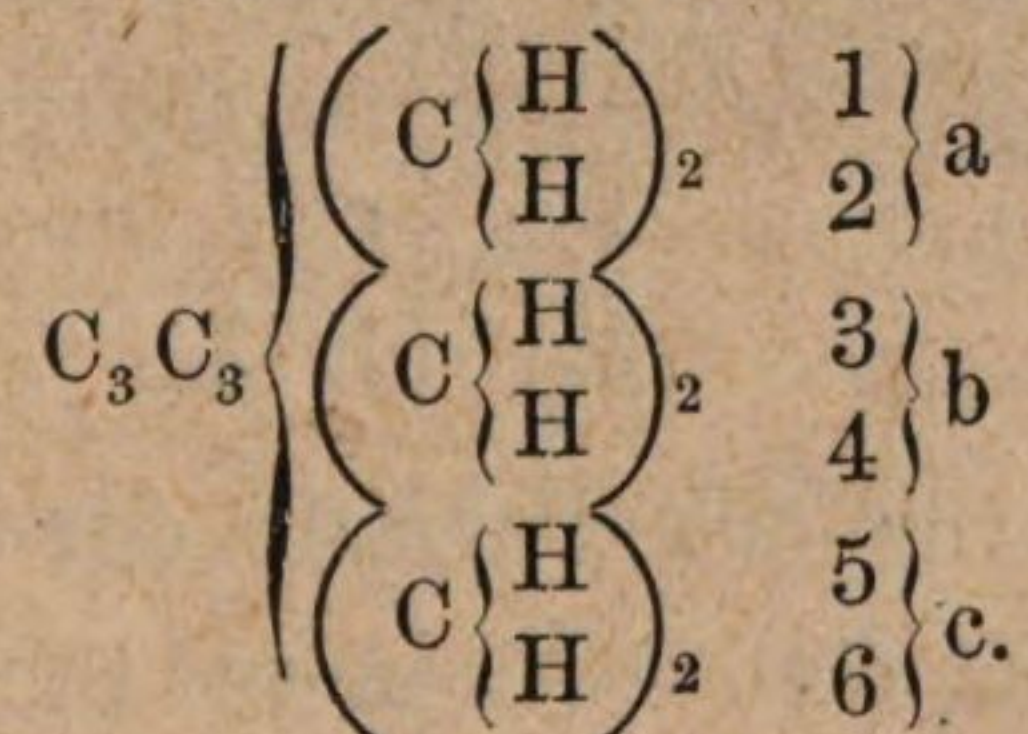


wir den Wasserstoff als durch Chlor ersetzt voraussetzen. Ebenso können durch die übrigbleibenden Bewegungen des Wasserstoffs keine Verschiedenheiten begründet werden, weil sie symmetrisch zu einander gerichtet und von gleicher Differenz der Schwingungsphasen sind. Dasselbe gilt auch für den Fall, wenn statt der Substitution des Wasserstoffs andere Veränderungen in einem Arme des Benzols eintreten. Daher kennt man auch für die Monoderivate des Benzols keine Isomerien, sondern nur ein Monochlorbenzol, ein Monoxybenzol, ein Nitro- und Amidobenzol, ein Benzylalkohol und eine Benzoësäure. Wird dagegen der Wasserstoff des Methylen in zwei Armen des Benzols durch andere Bestandtheile ersetzt, so ist sofort die Möglichkeit der Isomerien gegeben, weil durch die Interferenz der neu eintretenden Bewegungen sehr verschiedene resultirende Bewegungen entstehen können. Man denke nur daran, dass zwei gleichartige und in gleicher Richtung schwingende Vibrationen ihre Intensität entweder verdoppeln oder sich völlig aufheben können, je nachdem ob ihre Phasen gleich oder entgegengesetzt sind; ferner, dass bei verschiedener Schwingungsrichtung die Bahnen der resultirenden Bewegungen von der geraden Linie an bis zum Kreise die verschiedensten elliptischen Formen an-

nehmen können und man wird sich leicht davon überzeugen, dass wenn die bei der Substitution des Wasserstoffs des Benzols neu eintretenden Bewegungen, je nachdem in welchen Methylenarmen diese Veränderung geschieht, sich in Bezug auf Schwingungsrichtung und Schwingungsphase zu einander nur im Geringsten verschieden verhalten, dadurch schon die Veranlassung zu der Entstehung sehr verschiedener resultirenden Bewegungen gegeben ist und daher auch die entstehenden Verbindungen, obgleich chemisch gleich zusammengesetzt, sich durch ihre äusseren Eigenschaften von einander unterscheiden müssen.

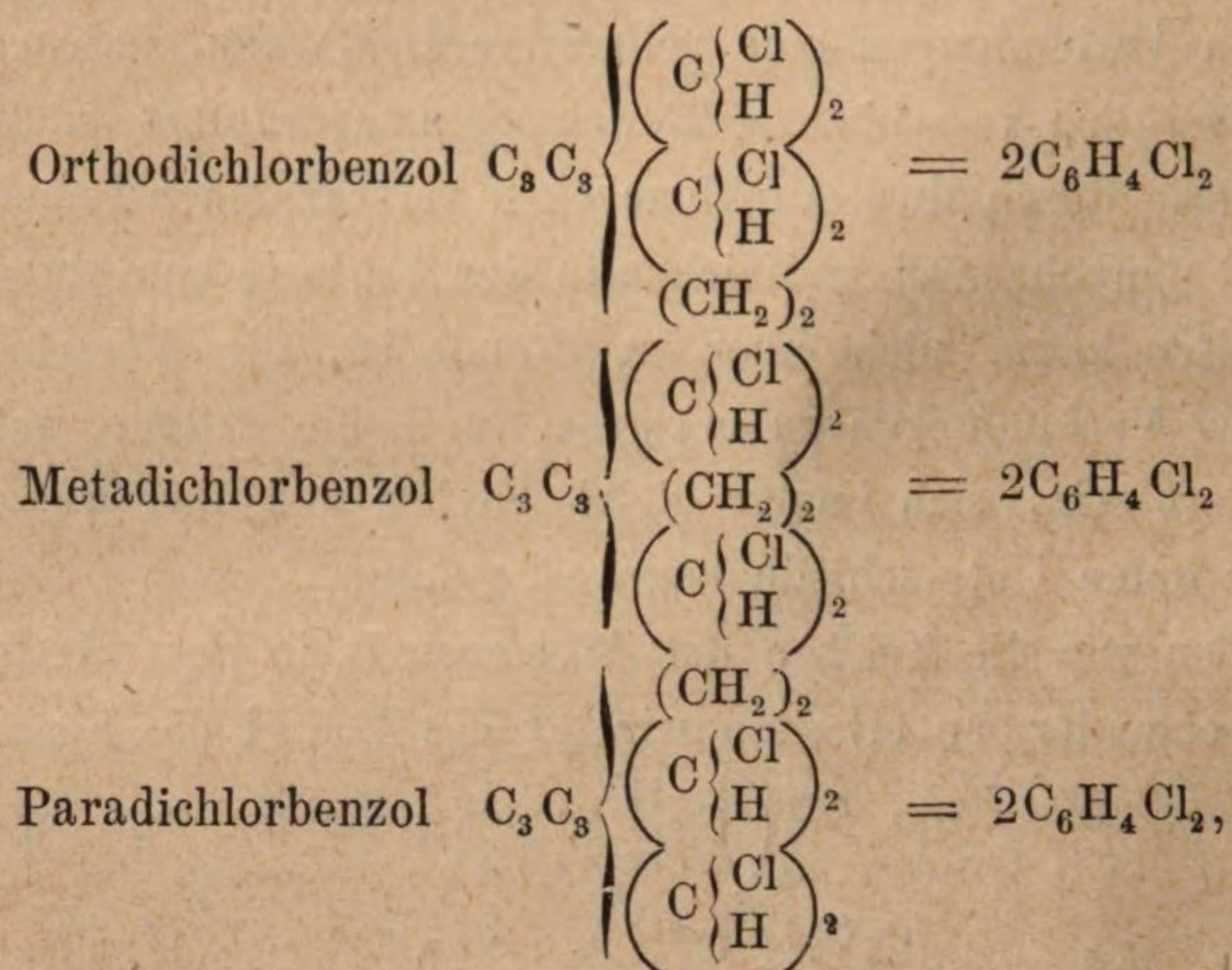
Unsere Theorie gibt also für die Verschiedenheiten der isomeren aromatischen Verbindungen eine vollgültige Erklärung, indem sie dieselben auf wirklich verschiedene Bewegungen zurückführt, während die Strukturtheorie durch ihre Annahme einer verschiedenen Lagerung der Atome wohl den chemischen Zeichen in den Formeln eine verschiedene Stelle anweisen kann, nicht aber im Stande ist, die Verschiedenheit der isomeren Verbindungen zu erklären, weil die Atome, mögen sie hier oder dort sein, sich immer gleich bleiben und ihre verschiedene Lage daher keine Unterschiede begründen kann.

Schreiben wir die Zeichen des Wasserstoffs in dem Methylen getrennt von einander, so erhalten wir für das Benzol die Formel:



Wir können dann ebenso wie die Strukturtheorie die einzelnen Äquivalente Wasserstoff durch Zahlen 1 bis 6 bezeichnen. Es lässt sich annehmen, dass die Wasserstoffäquivalente 1, 2 ; 3, 4 und 5, 6 gleichartig sind, weil sie paarweise zu einem Methylenarme gehören und die durch sie dargestellten Bewegungen in einem gleichen Verhältnisse zu den übrigen Bewegungen der Verbindung stehen. Die isomeren Biderivate des Benzols entstehen daher nur bei der Substitution des Wasserstoffs in verschiedenen Methylenarmen. Bezeichnen wir diese — wie es in der obigen Formel geschehen ist — mit a, b, und c, so sind nur drei Combinationen zu zwei ab, ac und bc möglich, und wir gelangen daher in ähnlicher Weise wie die Strukturtheorie zu der theoretischen Folgerung, dass für die Biderivate des Benzols nur drei isomere Modificationen möglich sind.

Stellen wir die verschiedenen isomeren Biderivate des Benzols zusammen, so erhalten wir drei Reihen von Verbindungen, die wir, wie es gegenwärtig üblich ist, als Ortho-, Meta- und Parareihe bezeichnen können. Nehmen wir ferner an, dass das bei 170° siedende Dichlorbenzol das Chlor in den Armen a und b enthält und die Orthoreihe eröffnet, dass das bei 172° siedende Dichlorbenzol das Chlor in a und c enthält und zur Metareihe gehört, so bleibt für das bei 53° schmelzende Dichlorbenzol mit einem Chlorgehalte in b und c nur die Parareihe übrig. Für diese drei Dichlorbenzole erhalten wir dann folgende Formeln:



die den grossen Vorzug vor den Formeln der Strukturtheorie besitzen, dass in ihnen dem Chlor eine bestimmte Stelle angewiesen ist und dass daher die Isomerie dieser Verbindungen schon aus den Formeln ohne Hinzuziehung anderweitiger Zeichen zu erkennen ist.

Die Isomerien der übrigen Biderivate des Benzols beruhen auf derselben Ursache; ihre Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe ist jedoch nicht mehr unserer Willkür überlassen, sondern lässt sich nur aus dem Vergleiche der verschiedenen Verbindungen mit einander ermitteln unter der Voraussetzung, dass die Umwandlungen, welche die Benzolderivate erleiden, vorzugsweise zu Verbindungen derselben Reihe führen. Damit lenken wir in Bezug auf die Ortsbestimmung der substituierenden Bestandtheile in den Formeln vollständig in die Betrachtungsweise der Strukturtheorie ein und können daher auch alle bisher ermittelten Thatsachen zu Gunsten unserer Theorie verwerthen. Die folgende Tabelle, welche die wichtigsten Biderivate des

Benzols in drei Reihen geordnet in sich enthält, ist nach den Angaben von *E. Ador* und *V. Meyer* (Ann. Pharm. 1871, 159, 20), von *Körner* (Gazz.-ch. 4), sowie nach den von *Beilstein* und *Kurbatow* (Berl. Ber. 7, 1395, 1489 und 1759. Ann. Ch. 176, 27) zusammengestellt. Das System, nach welchem die Verbindungen geordnet sind, ist leicht verständlich. Es sind Substitutionsproducte des Chlor-, Brom-, Jod-, Oxy-, Nitro- und Amidobenzols, des Toluols, des Benzylalkohols und der Benzoësäure, zu welchen die substituierenden Bestandtheile in derselben Reihenfolge hinzutreten. Neben den Namen fügen wir auch in der Tabelle die Formeln der substituierenden Bestandtheile bei, und zwar der Kürze wegen die Formeln der Strukturtheorie, da ihre Bedeutung uns jetzt durch die Aufstellung der rationellen Formeln für die Monoderivate des Benzols bekannt ist und Niemand uns deswegen, nach allen unseren Protesten dagegen, in dem Verdachte haben wird, an ein Zusammenkleben der Atome zu glauben.

Namen u. substituierende Bestandtheile.	Orthoreihe: a. b. 1. 2. der Struktur- theorie.	Metareihe: a. c. 1. 3. der Struktur- theorie.	Parareihe: b. c. 1. 4. der Struktur- theorie.
Dichlorbenzole { Cl { Cl	Flüssig; Siedepunkt 170 ⁰ ; direct darge- stellt neben p.	Flüssig; Siedepunkt 172 ⁰ ; aus gew. Dini- trobenzol; aus dem direct entstehenden Bichloranilin.	Schmelzpunkt 53 ⁰ ; Siedepunkt 172 ⁰ ; direct neben o; aus p-Chlorphenol.
Chlorbrom- benzole { Cl { Br	„	„	Aus p-Chlor und p- Bromanilin. Schmelzpunkt 67,4 ⁰ . Siedepunkt 196,3 ⁰ .
Dibrombenzole { Br { Br	Aus o-Bromanilin; direct aus Benzol; Schmelzpunkt 1 ⁰ . Siedepunkt 223,8 ⁰ .	Aus m-Bromanilin; aus gew. Bibrom- anilin; flüssig. Siedepunkt 219,4 ⁰ .	Aus p-Bromanilin und p-Bromphenol; direct aus Benzol. Schmelzpunkt 89,3 ⁰ ; Siedepunkt 218,7.
Chlorjodbenzole { Cl { J	Flüssig; Siedepunkt über 233 ⁰ .	„	Fest; Siedep. 227,6 ⁰ .
Bromjodbenzole { Br { J	Aus o-Bromanilin flüssig; Siedp. 257,4 ⁰ .	Aus m-Bromanilin, flüssig; Siedep. 252 ⁰ .	Aus p-Bromanilin; Schmelzpunkt 91,9 ⁰ . Siedepunkt 251,5 ⁰ .
Dijodbenzole { J { J	Fest; siedet höher wie die isomeren.	Schmelzpunkt 40,5 ⁰ . Siedepunkt 285 ⁰ .	Schmelzp. 129,4 ⁰ .

Namen u. substituierende Bestandtheile.	Orthoreihe: a. b. 1. 2. der Struktur- theorie.	Metareihe: a. c. 1. 3. der Struktur- theorie.	Parareihe: b. c. 1. 4. der Struktur- theorie.
Chlorphenole { Cl { OH	Flüssig; Siedp. 173° aus o-Chloranilin. Aus Phenol Schmelz- punkt 7°; Siedepunkt 175—176°.	Aus m-Chloranilin; Siedep. 214°.	Schmelzpunkt 37°; Siedep. 217° direct neben o-Derivat; aus p-Chloranilin; liefert Hydrochinon.
Bromphenole { Br { OH	Aus o-Bromanilin und o-Amidophenol; direct aus Phenol; flüssig.	Aus m-Bromanilin; aus Phenol; liefert unter gewissen Be- dingungen Resorcin.	Aus p-Bromanilin; direct aus Phenol; Schmelzpunkt 66,4°.
Jodphenole { J { OH	Aus o-Amidophenol und Jod-p-nitrophe- nol durch Elimina- tion von NO ₂ ; direct aus Phenol; liefert Brenzcatechin.	Aus m-Jodanilin, aus Phenol; fest, liefert Resorcin.	Aus p-Jodanilin und p-Amidophenol; fest, liefert Hydrochinon.
Bioxybenzole { OH { OH	Brenzcatechin; Schmelzp. 111°.	Resorcin; Schmelzp. 99°.	Hydrochinon.
Chlornitro- benzole { Cl { NO ₂	Neben p- durch Ni- tration von Chlor- benzol; Schmelzp. 15°; Siedep. 243°.	Aus m-Nitroanilin; Schmelzp. 48°.	Aus p-Nitroanilin; direct aus Chlorben- zol; Schmelzp. 83°.
Bromnitro- benzole { Br { NO ₂	Aus o-Nitroanilin, neben p- aus Brom- benzol; Schmelzp. 43,1°.	Aus m-Nitroanilin; Schmelzp. 56,4°.	Aus p-Nitroanilin, direct aus Bromben- zol; Schmelzp. 125,5°.
Jodnitrobenzole { J { NO ₂	Aus o-Nitroanilin; neben p- aus Jod- benzol; Schmelzp. 49,4°.	Aus m-Nitroanilin; Schmelzp. 36°.	Aus p-Nitroanilin, aus Jodbenzol durch Nitration; Schmelzp. 171,4°.
Nitrooxybenzole { OH { NO ₂	Flüchtiges Nitro- phenol; Schmelzp. 45°.	Aus m-Nitroanilin; Schmelzp. 96°.	Nichtflüchtiges Nitrophenol; Schmelzp. 110—111°.
Dinitrobenzole { NO ₂ { NO ₂	Schmelzp. 117,9°.	Gewöhnliches Dini- trobenzol; Schmelzp. 89,9°.	Schmelzp. 172°.
Chloraniline { Cl { NH ₂	Aus o-Chlornitro- benzol, flüssig; Siede- punkt 205°.	Aus m-Chlornitro- benzol, flüssig; Siede- punkt 230°.	Direct und aus p- Chlornitrobenzol; Schmelzpunkt 69— 70°; Siedep. 230— 231°.

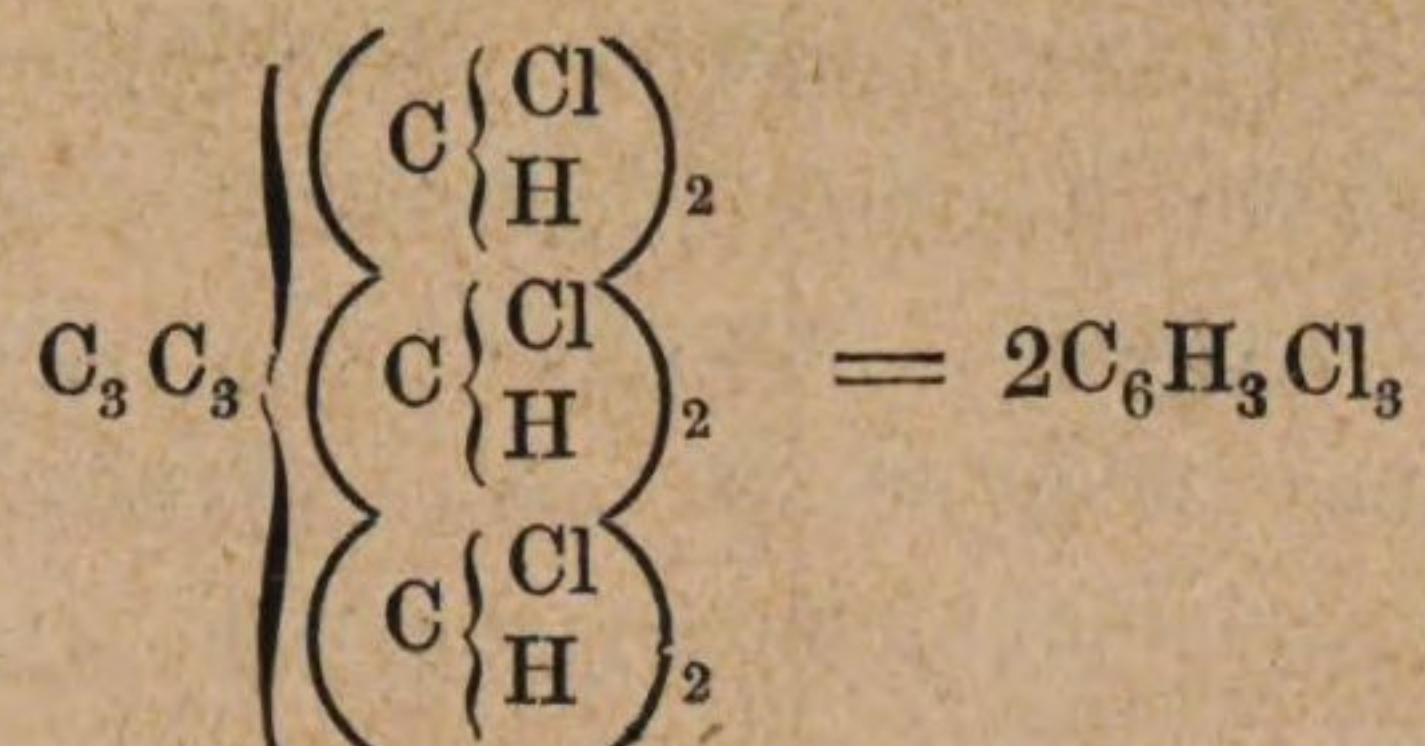
Namen u. substituierende Bestandtheile.	Orthoreihe: a. b. 1. 2. der Struktur- theorie.	Metareihe: a. c. 1. 3. der Struktur- theorie.	Parareihe: b. c. 1. 4. der Struktur- theorie.
Bromaniline { Br { NH ₂	Aus o-Nitroanilin; aus o-Bromnitroben- zol; Schmelzp. über 30°.	Aus m-Nitroanilin; krystallisirt bei 0°.	Aus p-Nitrobrom- benzol und p-Nitro- anilin; Schmelzp. 66,4°.
Jodaniline { J { NH ₂	„	Aus m-Nitroanilin; Schmelzp. 25°.	Direct aus Anilin, aus p-Jodnitroben- zol; Schmelzp. 60°.
Oxyaniline { OH { NH ₂	Durch Reduction von o-Nitrophenol.	„	Aus p-Nitrophenol.
Nitroaniline { NO ₂ { NH ₂	Aus o-Dinitrobenzol, o-Brom- und o-Jod- nitrobenzol; Schmelzp. 71,5°.	Aus dem gewöhn- lichen Dinitroben- zol; Schmelzp. 109,9°.	Aus p-Dinitrobenzol; Schmelzp. 145,9°.
Diamidobenzole { NH ₂ { NH ₂	Aus o-Dinitrobenzol und o-Nitroanilin; Schmelzp. 99°.	Aus gewöhnlichem Dinitrobenzol; Schmelzp. 63°.	Aus p-Dinitroben- zol, aus p-Nitroani- lin; Schmelzp. 140°.
Chlortoluole { Cl { CH ₃	Verbrennt bei der Oxydation.	Liefert Chlorbenzoë- säure.	Liefert Chlordracyl- säure.
Bromtoluole { Br { CH ₃	„	Flüssig; liefert Brombenzoësäure.	Fest; direct aus Toluol; liefert Brom- dracylsäure.
Jodtoluole { J { CH ₃	„	Liefert Jodbenzoë- säure.	Liefert Joddracyl- säure.
Oxytoluole { OH { CH ₃	Flüssig; liefert Sali- cylsäure.	Flüssig; liefert Oxy- benzoësäure.	Fest; liefert Para- benzoësäure.
Nitrotoluole { NO ₂ { CH ₃	Direct aus Toluol; flüssig, verbrennt bei der Oxydation.	Flüssig; liefert Ni- trobenzoësäure.	Fest; liefert Nitro- dracylsäure.
Amidotoluole { NH ₂ { CH ₃	Flüssig; aus dem o-Nitrotoluol.	Flüssig; aus dem m-Nitrotoluol.	Fest; aus dem p- Nitrotoluol.
Dimethylbenzole { CH ₃ { CH ₃	Xylol; Siedep. 140°; liefert o-Toluy- säure.	Isoxylol; Siedep. 138°; liefert Isophtal- säure.	Terexylol oder Me- thyltoluol. Siedep. 136°; liefert p-Toluy- säure.
Chlorben- zoësäuren { Cl { CO ₂ H	Chlorsalylsäure.	Chlorbenzoësäure; direct aus Benzoë- säure.	Chlordracylsäure, aus Chlortoluol.

Namen u. substituierende Bestandtheile.	Orthoreihe: a. b. 1. 2. der Struktur- theorie.	Metareihe: a. c. 1. 3. der Struktur- theorie.	Parareihe: b. e. 1. 4. der Struktur- theorie.
Brombenzoë- säuren { Br CO ₂ H	Chlorsalylsäure.	Brombenzoësäure, aus m-Jodbenzoë- säure.	Bromdracylsäure, aus Bromtoluol.
Jodbenzoësäuren { J CO ₂ H	„	Jodbenzoësäure.	Joddracylsäure aus Jodtoluol.
Oxybenzoë- säuren { OH CO ₂ H	Salicylsäure.	Oxybenzoësäure.	Paraoxybenzoë- säure.
Nitrobenzoë- säuren { NO ₂ CO ₂ H	„	Direct aus Benzoë- säure.	Nitrodracylsäure aus Nitrotoluol.
Amidobenzoë- säuren { NH ₂ CO ₂ H	Anthranilsäure.	Amidobenzoësäure.	Amidodracylsäure.
Methylbenzoë- säuren { CH ₃ CO ₂ H	o-Toluylsäure ; Schmelzpunkt 102° verbrennt bei der Oxydation.	Isotoluylsäure ; Schmelzp. 85—93°.	p-Toluylsäure ; Schmelzp. 175°, lie- fert Terephtalsäure.
Dioxalbenzole { CO ₂ H CO ₂ H	Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.

Unsere Theorie erkennt die in der obigen Tabelle enthaltenen und durch die Bemühungen der Strukturchemiker zusammengestellten Thatsachen vollständig an. Sie besitzt also dieselben Mittel, wie die Strukturtheorie, um die bei den Biderivaten vorkommenden Isomerien zu erklären, steht ihr daher in dieser Beziehung nicht nach, sondern bedient sich sogar der Strukturformeln selbst, wobei jedoch nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass diese Formeln nicht ein Bild für die Aneinanderlagerung der Atome geben, sondern nur der einfachste Ausdruck sind für die Verschiedenheit der inneren Bewegungen des Benzols.

Triderivate. Auch bei der Erklärung der Isomerien, welche bei den höheren Derivaten des Benzols vorkommen, können wir in Bezug auf die Ortsbestimmung der substituierenden Bestandtheile in den Formeln die Resultate der Strukturtheorie uns ebenso zu Nutzen

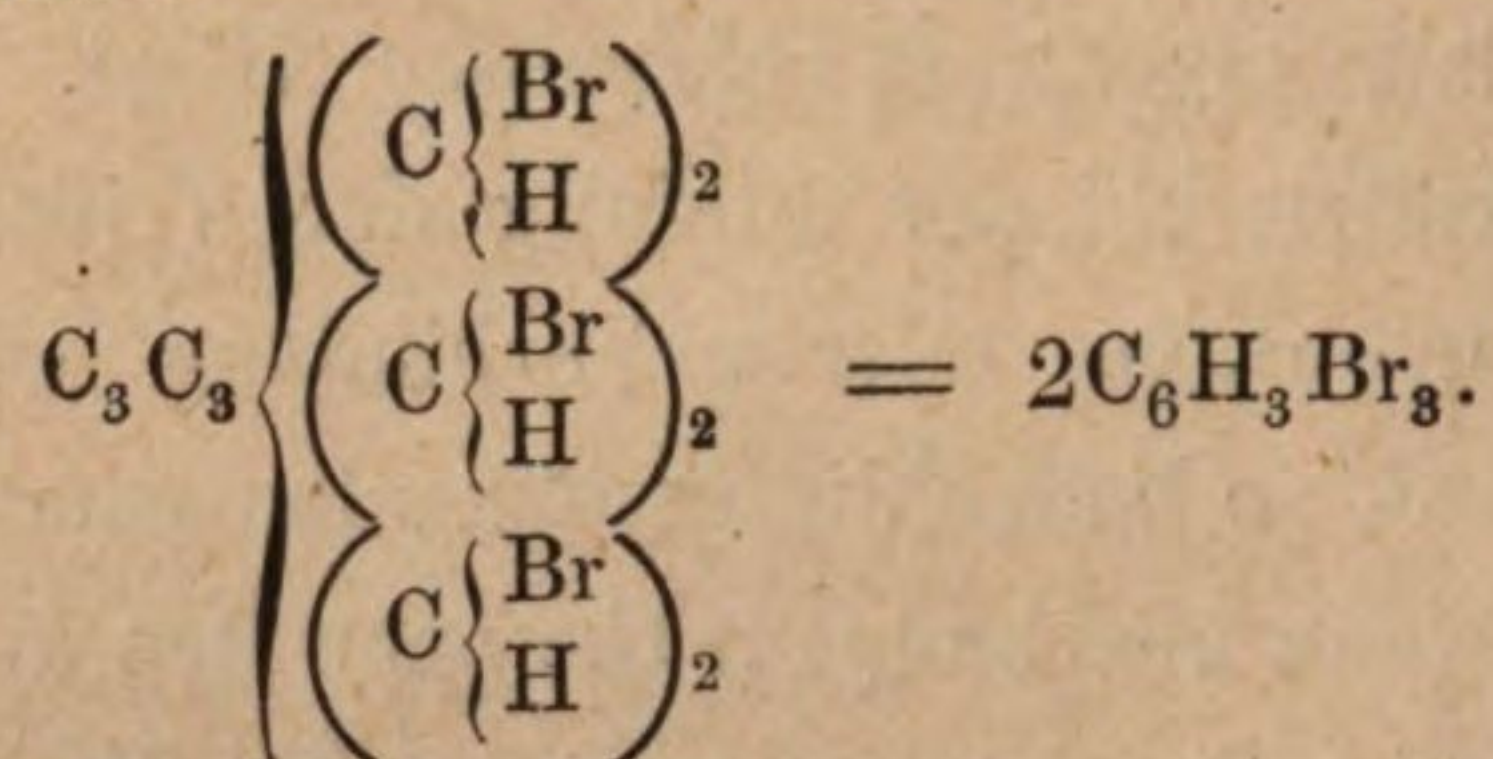
machen. Bei den Triderivaten erscheint es am wahrscheinlichsten, dass die substituierenden Bestandtheile sich gleichmässig unter den drei Armen des Benzols vertheilen. Dem Trichlorbenzol müssten wir demnach die symmetrische Formel



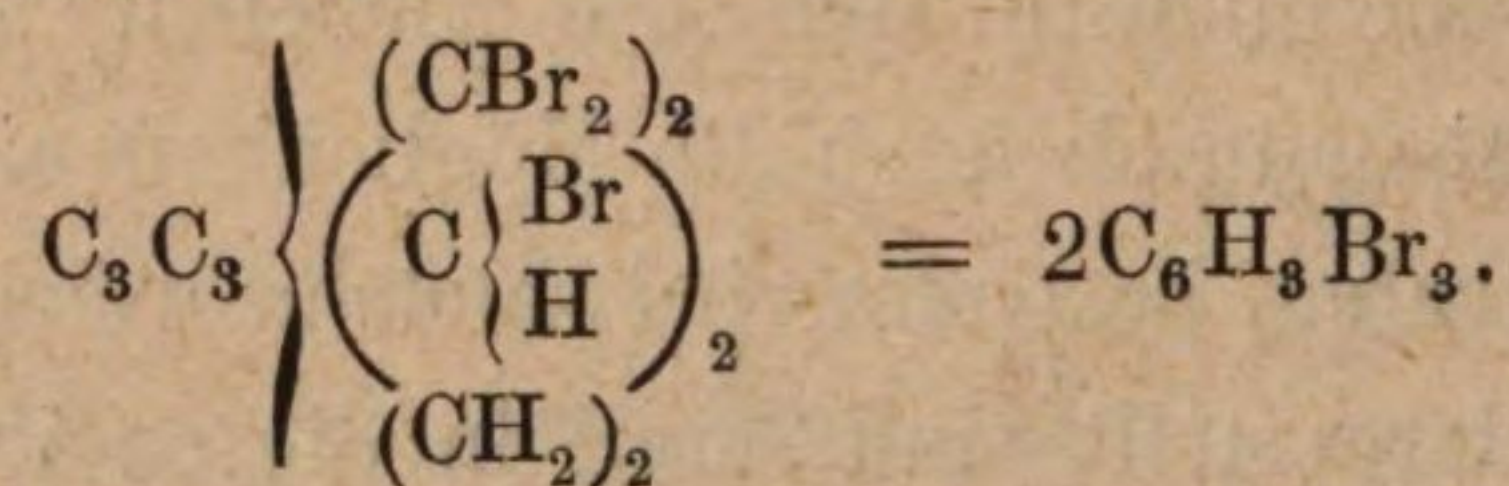
geben. In der That macht *Wroblewsky* (Berl. Ber. 7. 1060) auf einige Regelmässigkeiten bei der Bildung der Triderivate aufmerksam. Er sagt: „Wenn in o-, m- oder p-Verbindung ein drittes Wasserstoffatom ersetzt wird, so haben die ersetzenden Elemente oder Gruppen gleiche Lage, und wenn überhaupt 3 Gruppen den Wasserstoff ersetzen, so erhält man dasselbe Substitutionsproduct.“ *Wroblewsky* führt verschiedene Beispiele für diese Regel an: Bildung von Dinitrotoluol (1. 2. 4.) d. h. (a. b. c.) aus 1. 2 (a. b) und 1. 4 (b. c) Nitrotoluol; von Dichlorbenzoësäure aus 1. 3 (a. c) Chlorbenzoësäure und aus gechlortem 1. 4 (b. c) Chlortoluol; ferner die von ihm beobachtete Bildung desselben Tribrombenzols aus den 3 isomeren Bibrombenzolen.

Wenn aber auch die symmetrische Constitution der Benzoltriderivate die wahrscheinlichste und die vielleicht am häufigsten vorkommende ist, so ist dadurch doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei den Triderivaten, besonders bei solchen, welche durch Reduction der Tetraderivate dargestellt sind, weil in diesen in einem Methylenarme beide Aequivalente Wasserstoff nothwendigerweise ersetzt sein müssen, eine unsymmetrische Vertheilung der substituierenden Bestandtheile vorkommt. In diesem Falle sind wieder wie bei den Biderivaten und aus denselben Gründen wie bei diesen drei isomere Verbindungen möglich, so dass zusammen mit den symmetrischen Verbindungen nach unserer Theorie für die Triderivate 4 Isomeren vorherzusehen sind. Bis jetzt sind zwar für die Triderivate des Benzols mit gleichen substituierenden Bestandtheilen nicht mehr als drei Isomeren nachgewiesen; es hat aber in dieser Beziehung die Beobachtung noch nicht ihr letztes Wort gesprochen, und daher glauben wir, den drei bekannten Tribrombenzolen folgende rationelle Formeln zuschreiben zu dürfen.

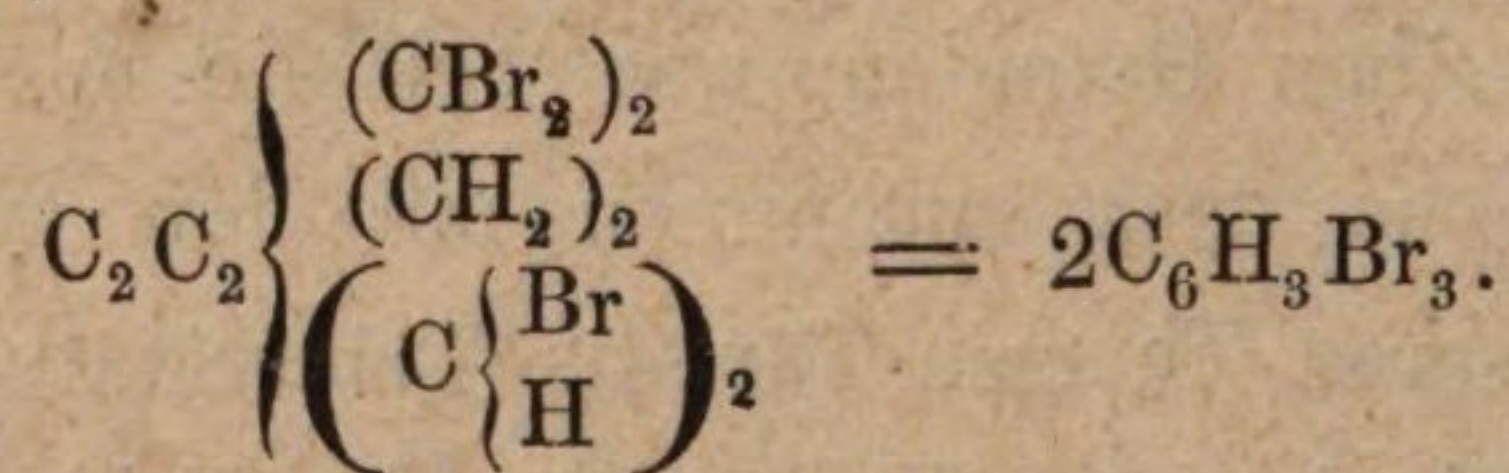
Das gewöhnliche Tribrombenzol (1. 3. 4 der Strukturtheorie) von *Mitscherlich* aus Hexabenzolbromid, $C_6H_6Br_6$ erhalten, bildet sich aus gewöhnlichem Bibromphenol durch Einwirkung von PBr_5 (*A. Mayer*) und aus gewöhnlichem Bibromanilin (*Griess*); es entsteht ferner aus drei verschiedenen Nitrobibrombenzolen (Schmp. $61,6^0$; $58,6^0$; $85,4^0$), sowie aus den entsprechenden Amidoverbindungen, welche von den drei isomeren Bibrombenzolen deriviren. Da dieses Tribrombenzol nur aus anderen Bi- oder Triderivaten des Benzols entsteht, so schreiben wir ihm eine symmetrische Constitution zu und geben ihm die Formel



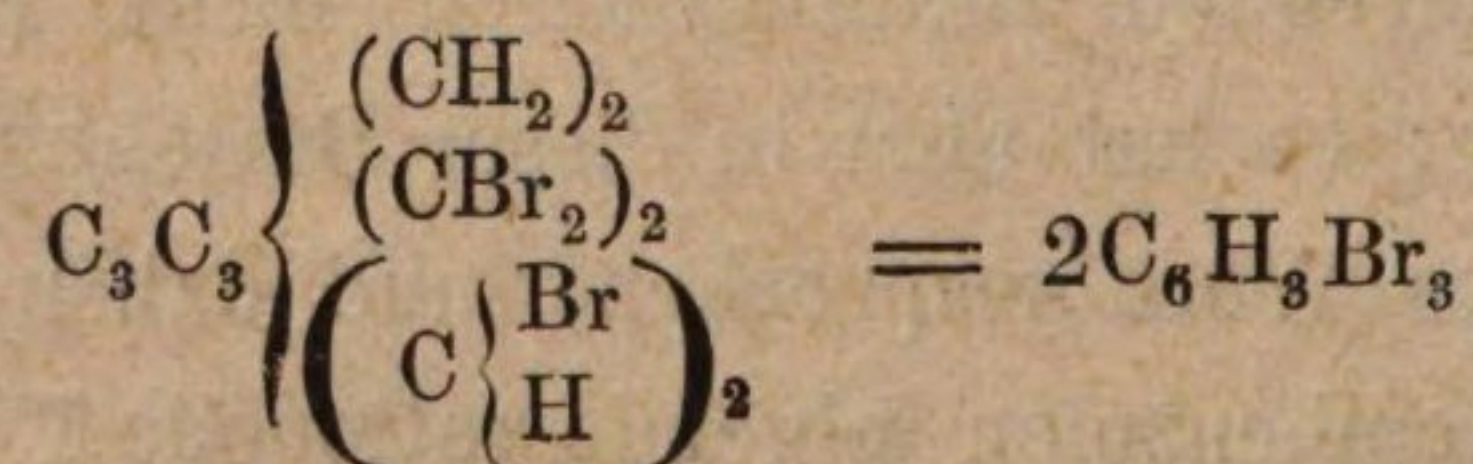
Das Tribrombenzol 1. 3. 5 der Strukturtheorie (Schmelzp. $119,6^0$, *Körner*; $118,5^0$, *Stüber*) entsteht aus gewöhnlichem Tribromanilin durch Elimination von NH_2 . Da NH_2 in dem Tribromanilin einen Benzolarm besetzt, so müssen in einem anderen Arme beide Äquivalente Wasserstoff durch Brom ersetzt sein; dasselbe setzen wir daher auch bei dem entstehenden Tribrombenzol voraus und geben ihm die unsymmetrische Formel



Das dritte Tribrombenzol (Schmelzp. $202,5^0$) entsteht aus Bibrom-p-nitroanilin durch Ersetzen von NH_2 mittelst Br und Elimination von NO_2 ; seine Formel kann daher nur sein,



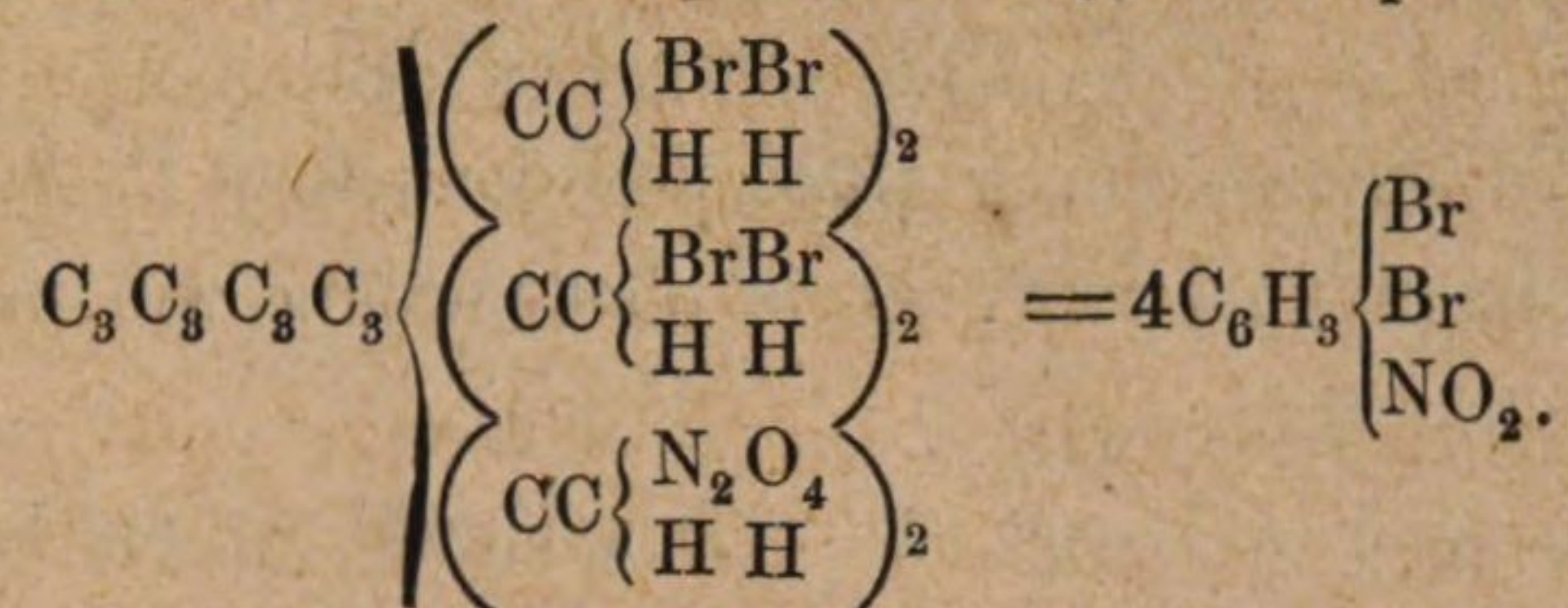
Das vierte nach unserer Theorie noch mögliche Tribrombenzol



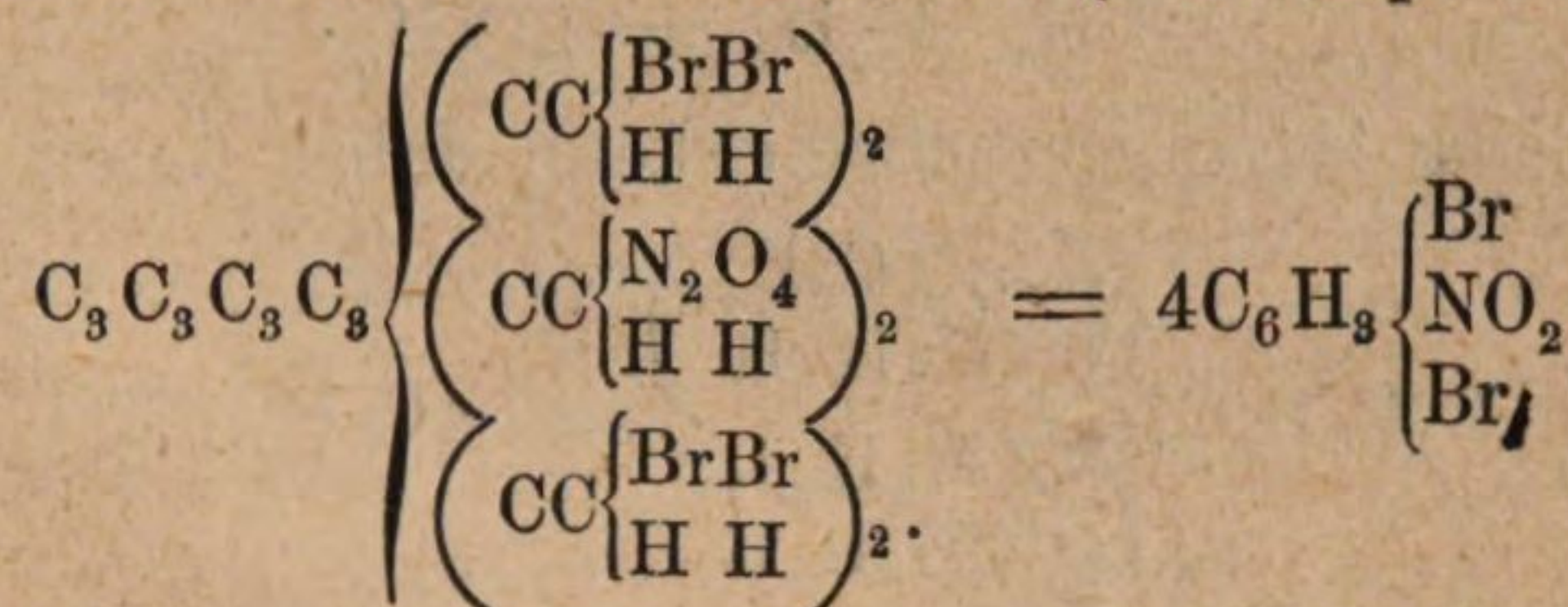
wäre demnach noch unbekannt.

Von den 5 bekannten Nitrobibrombenzolen geben wir dreien symmetrische Formeln:

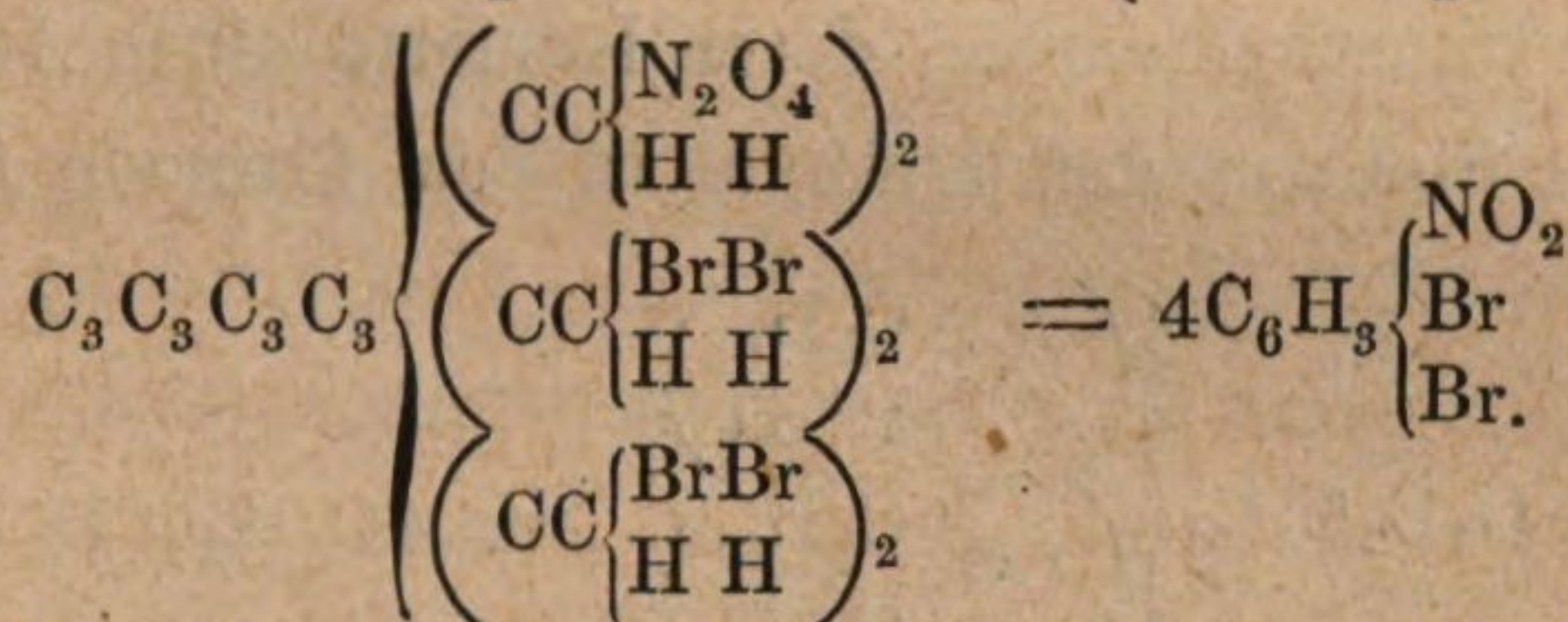
Durch Nitration von o-Bibrombenzol (Schmelzp. 58,6°)



Durch Nitration von m-Bibrombenzol (Schmelzp. 61,6°)

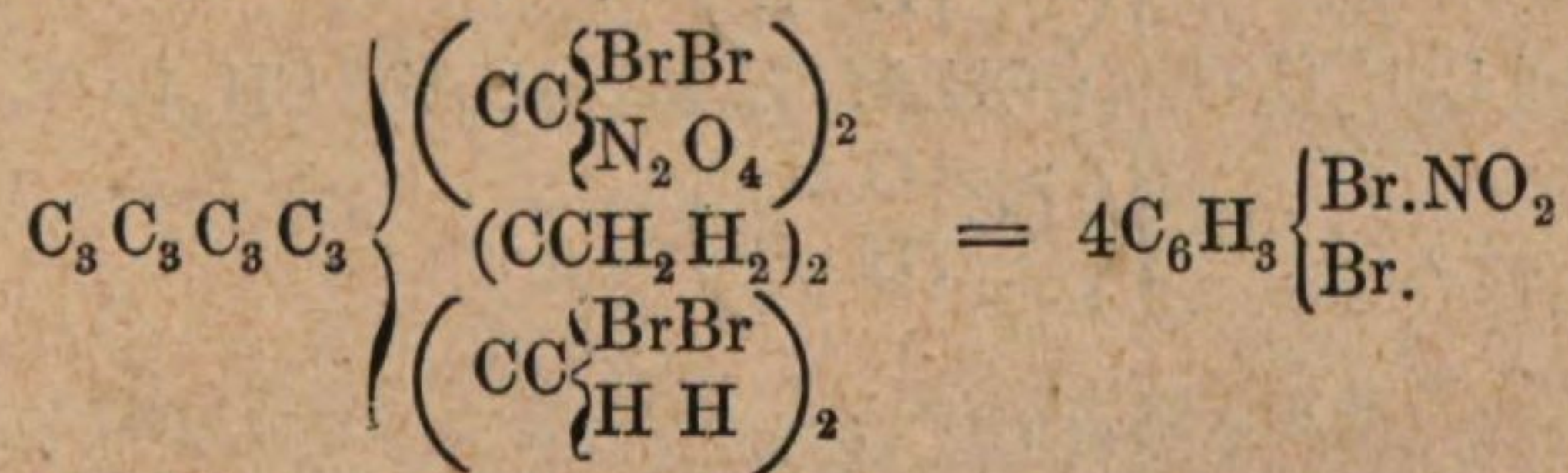


Durch Nitration von p-Bibrombenzol (Schmelzp. 85,4°)

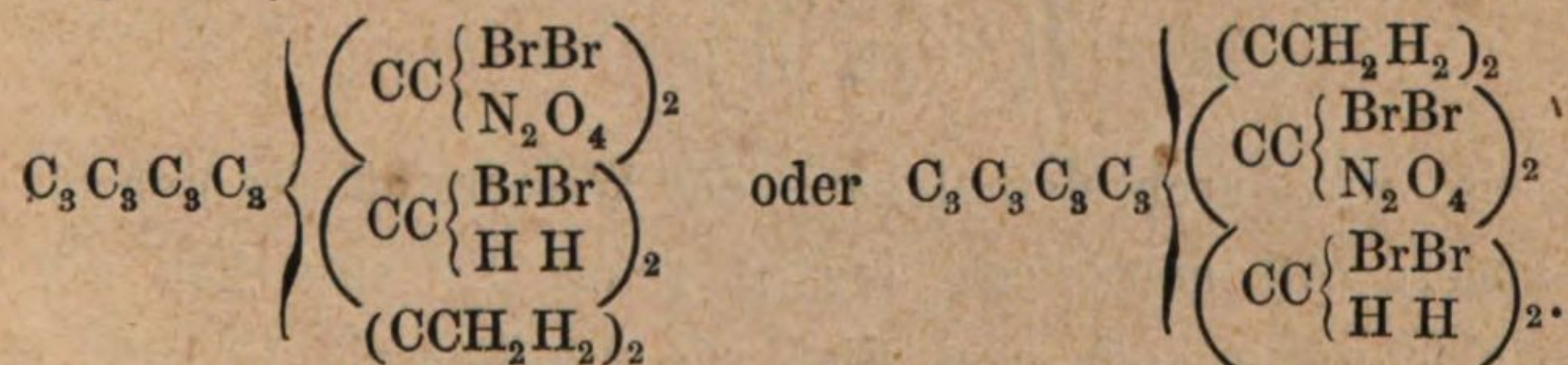


Zwei erhalten unsymmetrische Formeln.

Durch Nitration von m-Bibrombenzol, mit NH_2 Nitrodiamidobenzol gebend (Schmelzpunkt 82,6°),

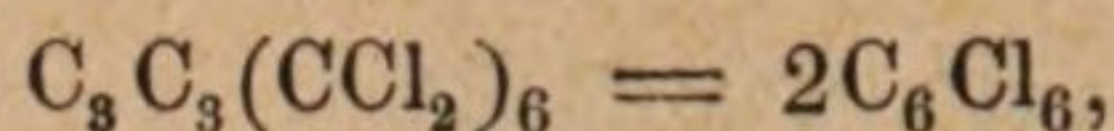


Aus Bibromortho- und -paranitroanilin durch Elimination von NH_2 (Schmelzp. 104,5°)



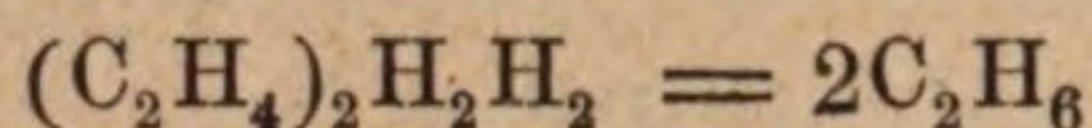
Diese Beispiele werden genügen, um die Art und Weise zu zeigen, wie unsere Theorie die Isomerien bei den höheren Derivaten des Benzols zu erklären vermag. Ein tieferes Eingehen auf diesen Gegen-

stand würde ein besonderes Werk erfordern. Erwähnen wir daher nur noch, dass bei denjenigen Benzolabkömmlingen, bei welchen, wie z. B. beim Hexachlorbenzol

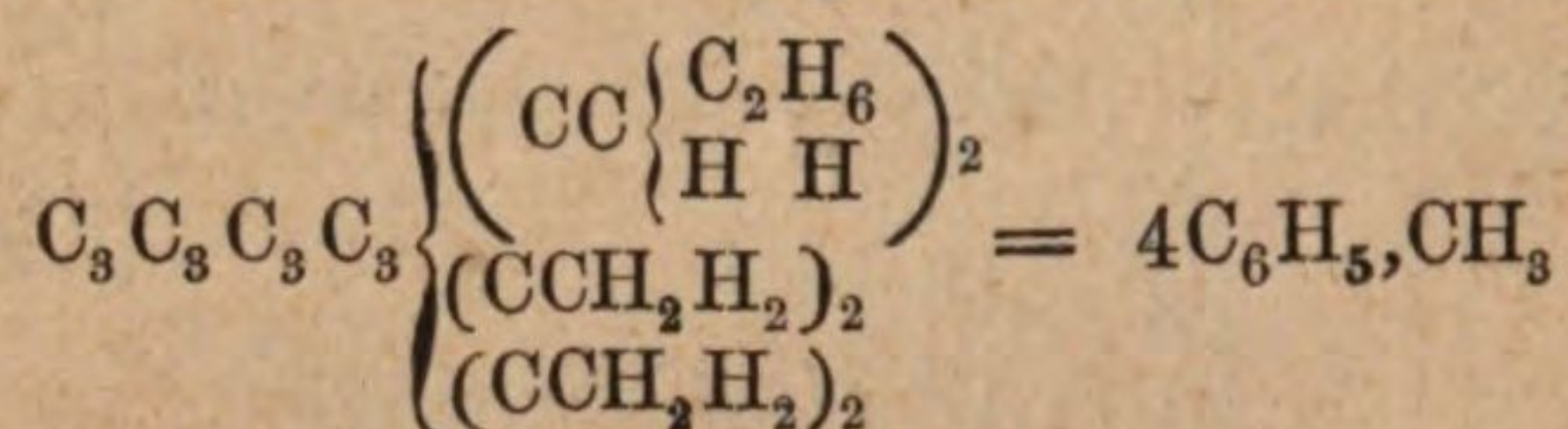


sämmtlicher Wasserstoff durch einen und denselben Bestandtheil ersetzt ist, Isomerien nach unserer Theorie ebensowenig wie nach der Strukturtheorie möglich sind.

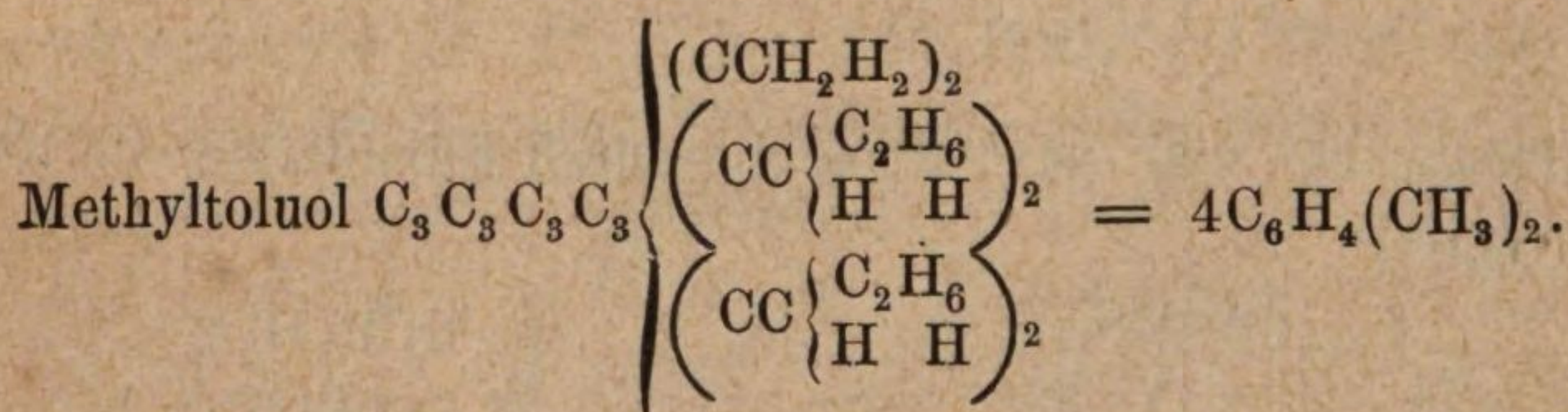
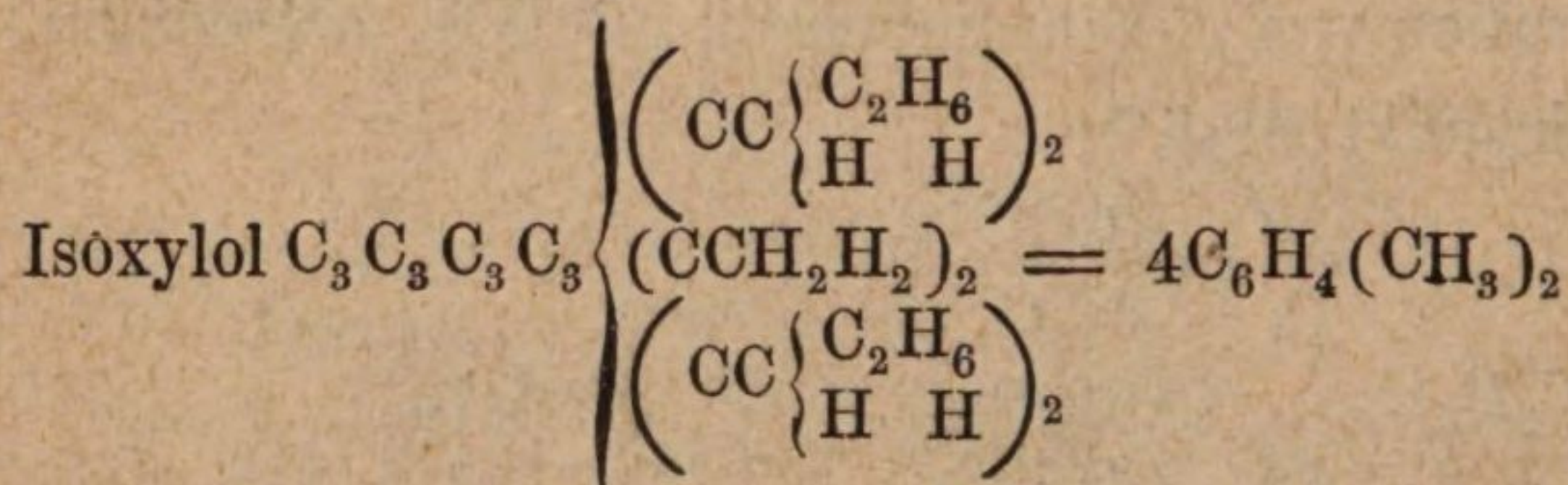
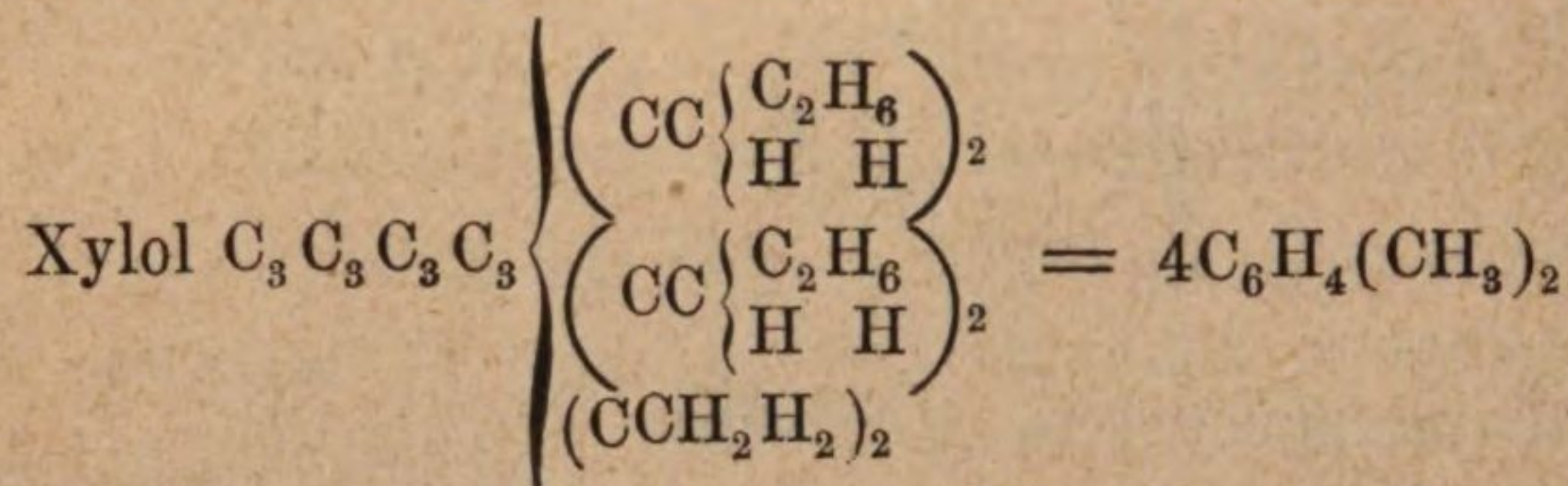
Homologe des Benzols. Das Toluol ist ein Benzol, in welchem ein Sechstel des Wasserstoffs durch Methyl



ersetzt ist. Seine Zusammensetzung kann daher durch die Formel



ausgedrückt werden. Sind $\frac{2}{6}$ des Wasserstoffs durch Methyl ersetzt, so entstehen die Dimethylbenzole, deren Isomerie einen Ausdruck durch die verschiedene Stellung der Methyle in den Formeln findet



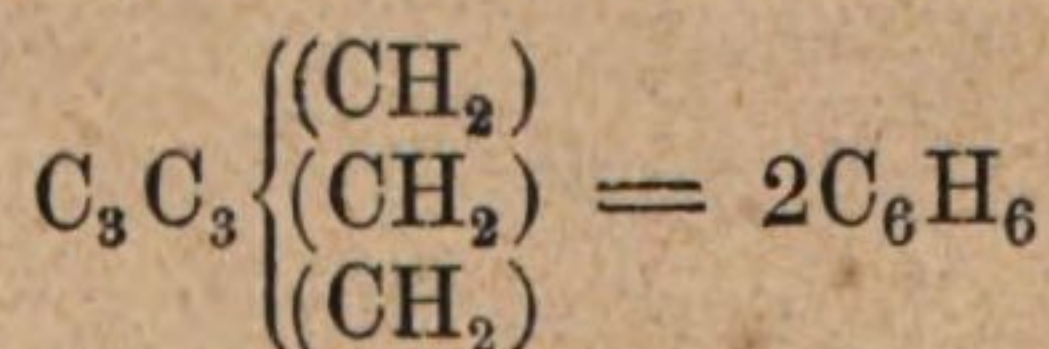
Ebenso wie durch Methyl kann der Wasserstoff des Benzols auch durch andere Alkoholradicale ersetzt sein. Es entstehen auf diese Weise Kohlenwasserstoffe, die alle, wie das Benzol, der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-6}$ entsprechen. Dieselben sind grösstentheils, wie das Toluol, künstlich dargestellt worden durch Behandlung geeigneter Bromsubstitutionsproducte des Benzols oder seiner Abkömmlinge und der

Haloidverbindung des einzuführenden Alkoholradicals in ätherischer Lösung mit Natrium. Wir geben im Nachfolgenden das Verzeichniss der bisher in dieser Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe und fügen ihre einfachsten Umsetzungsformeln hinzu, wie sie sich unter der Voraussetzung ergeben, dass jedes Alkoholradical ein Sechstel des Wasserstoffs im Benzol zu ersetzen vermag.

 Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} .

			Siedepunkt
C_6H_6	Benzol	C_6H_6 . . .	81—82°
C_7H_8	Toluol oder Methylbenzol . .	C_6H_5,CH_3 . .	111
C_8H_{10}	Orthoxylol	$C_6H_4(CH_3)_2$. .	140
	Isoxylol		138
	Methyltoluol		136
C_9H_{12}	Musitylen	$C_6H_3(CH_3)_3$	163
	Pseudocumol		166
	Aethylmethylbenzol	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$. .	159
	Propylbenzol	C_6H_5,C_3H_7 . .	157
$C_{10}H_{14}$	Isopropylbenzol	C_6H_5,C_3H_7 . .	151
	Durol oder Tetramethylbenzol	$C_6H_2(CH_3)_4$. .	190
	Aethylisoxylol oder Dimethyläthylbenzol	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$. .	184
	Diäthylbenzol	$C_6H_4(C_2H_5)_2$. .	179
	β Cymol oder Methylpropylbenzol	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$. .	178
	α Cymol od. Methylisopropylbenz.	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$. .	173
	Isobutylbenzol	C_6H_5,C_4H_9 . .	160
$C_{11}H_{16}$	Diäthyltoluol	$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$. .	178
	Amylbenzol	C_6H_5,C_5H_{11} . .	193
$C_{12}H_{18}$	Amyltoluol	$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_5H_{11} \end{cases}$. .	213.

Die Aufstellung der rationellen Formeln dieser Verbindungen bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten dar. Man hat nur zu diesem Zweck in der Formel

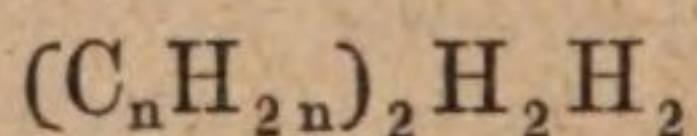


des Benzols gehörig verlängert den Wasserstoff durch die rationelle

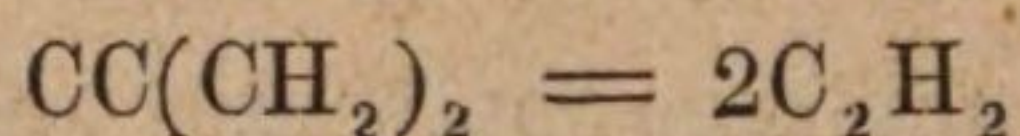
Formel des betreffenden Alkoholradicals zu ersetzen. Die Isomerien dieser Verbindungen erklären sich theils durch die Stellung der Alkoholradicale im Benzol, theils durch die Verschiedenheit dieser Alkoholradicale selbst.

Aus unserer Darstellung der aromatischen Verbindungen geht hervor, dass die mechanische Theorie bei der Erklärung der Isomerien vollkommen im Stande ist, dasselbe zu leisten wie die Strukturtheorie; diese letzte verliert daher vollständig ihre Bedeutung, da sie auf der schwankenden Grundlage der atomistischen Theorie aufgebaut, unausbleiblich in kurzer Zeit den täglich sich mehr ausbreitenden mechanischen Vorstellungen das Feld wird räumen müssen.

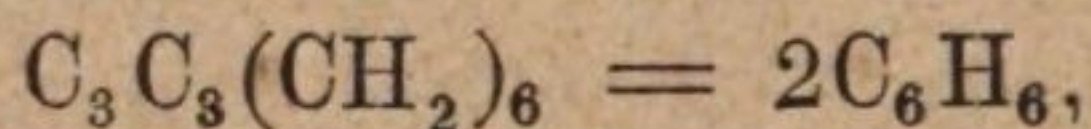
18) Schluss. Ueberblicken wir den von uns durchlaufenen Weg, so finden wir, dass es uns gelungen ist, die aus den unorganischen Verbindungen entwickelten Grundsätze auch auf die organischen Kohlenstoffverbindungen anzuwenden. Wir fanden, dass der Kohlenstoff, der sich aus dem Kohlenoxyde als ein zweiwerthiges Element erweist, mit dem einwerthigen Wasserstoff nur eine Reihe von Verbindungen C_nH_{2n} nach chemischen Aequivalenten bildet, dass die wasserstoffreicheren Verbindungen aus der Vereinigung dieser Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff nach dem allgemeinen Sumpfgastypus



hervorgehen, und dass die wasserstoffärmeren oder kohlenstoffreicheren Verbindungen, wie das Acetylen

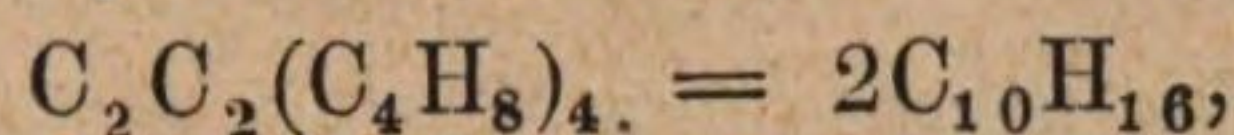


und das Benzol



auch ihrerseits wieder nur Verbindungen derselben Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Kohlenstoff sind. Die übrigen organischen Verbindungen entstehen durch Additionen und Substitutionen der einfacheren Kohlenstoffverbindungen unter sich und mit anderen unorganischen Verbindungen. Wir glauben daher die Behauptung mit vollem Rechte aufstellen zu dürfen, dass unsere Theorie durch ihre mechanischen Vorstellungen die Mittel bietet, nicht allein, um die wahre rationelle Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu erkennen, sondern auch, um die bei ihnen so häufig vorkommenden Isomerien zu erklären, ohne sich deshalb der so überaus rohen atomistischen Vorstellungen bedienen zu müssen.

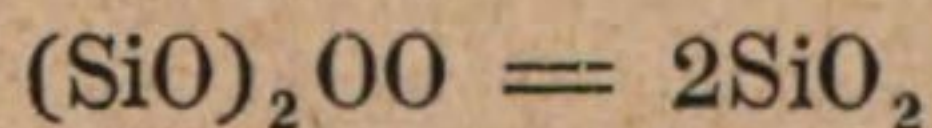
Bei Allem dem dürfen wir nicht verkennen, dass noch sehr Vieles zu leisten übrig bleibt. Es gibt noch mehrere Kohlenwasserstoffe, wie die Terpene, das Naphtalin, das Anthracen u. s. w., welche wir noch gar nicht in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen haben. Auch ihre Zusammensetzung müsste auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zurückgeführt werden. Die wahre Erkenntniss ihrer Constitution bietet jedoch gegenwärtig noch bedeutende Schwierigkeiten dar. Zwar lassen sich die Terpene, $C_{10}H_{16}$, als Aethylen betrachten, in welchem der Wasserstoff durch Butylen ersetzt ist,



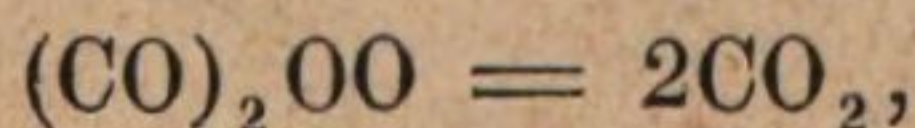
das Naphtalin $C_{10}H_8$ und das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, widersetzen sich aber allen derartigen Versuchen, so dass wir ihre wahre Constitution als völlig unbekannt bezeichnen müssen, es sei denn, dass man sie als höhere Kohlenstoffverbindungen betrachten oder in ihnen eine Substitution des Wasserstoffs durch Kohlenstoff voraussetzen wollte. In Bezug auf die von diesen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Derivate wäre in derselben Weise zu verfahren, wie bei denjenigen des Benzols, wodurch auch die bei ihnen vorkommenden Isomerien ihre Erklärung finden würden.

An die schwefelhaltigen organischen Verbindungen müsste sich ferner noch die Untersuchung über die entsprechenden Verbindungen des Selens und Tellurs, an die stickstoffhaltigen Verbindungen die Aufstellung der rationellen Formeln der organischen Verbindungen, des Phosphors, Arsens, Antimons und Wismuths anschliessen.

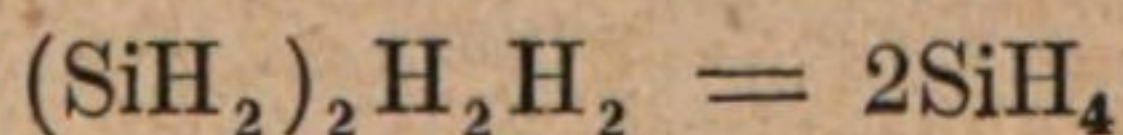
Wenn aber auch unsere Theorie die unbegrenzte Menge der organischen Verbindungen erschöpft hätte, so bliebe ihr noch immer übrig, die Constitution der Verbindungen derjenigen Elemente zu erforschen, welche wir in dem ersten Theile dieses Werkes unberücksichtigt gelassen haben. An die Kohlenstoffverbindungen würden sich dann die Verbindungen des Siliciums anreihen, welche nach demselben Typus gebildet sind. Es würde sich dabei herausstellen, dass die Kieselsäure



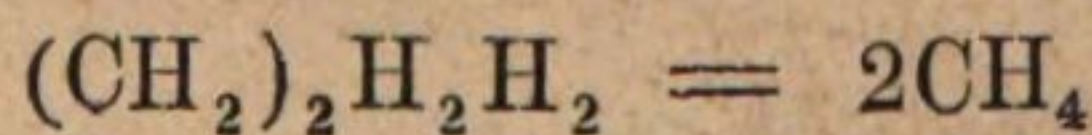
der Kohlensäure



der Siliciumwasserstoff



dem Sumpfgase



entspricht und in ähnlicher Weise würden sich dann die rationellen Formeln auch für die übrigen Verbindungen ergeben, in welchen der Kohlenstoff ganz oder theilweise durch Silicium vertreten ist.

An die Verbindungen des Siliciums würden sich die Verbindungen der zu dieser Gruppe gehörigen Elemente anschliessen, wie die des Zinns, Zirkoniums, Titans, Tantals, Thoniums, dann die Verbindungen der Metalle von wechselnder Aequivalenz des Bleis, Kupfers und Quecksilbers folgen und endlich noch die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen der edlen und schweren Metalle zu untersuchen sein. —

Die Aufstellung der rationellen Formeln für die Verbindungen aller dieser Elemente wäre jedoch nur eine Wiederholung des bereits schon häufig Gesagten. Ich glaube an dem Gegebenen die Bedeutung der rationellen Formeln und die Art und Weise, wie sie zu bilden sind, hinreichend erläutert zu haben. Das von uns für die theoretische Chemie Geleistete ist für die Kräfte eines Einzelnen genügend und wir können daher den Rest der Aufgabe denjenigen Naturforschern überlassen, welche bei der Einsicht in die Unhaltbarkeit der atomistischen Theorie die zur Fortsetzung unserer Arbeit erforderlichen chemischen Kenntnisse besitzen. So viel sei nur noch zum Schlusse gesagt, dass alle Mängel und Lücken unserer Theorie, ja ihre etwaige vollständige Widerlegung nicht als ein Beweis für die Richtigkeit der Strukturtheorie aufgefasst werden dürfen; diese Theorie ist ein überwundener Standpunkt und die Zukunft gehört der mechanischen Naturlehre.

Dellingshausen, Nikolai <<von>>,

Die rationellen Formeln der Chemie auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie entwickelt

Bd.: 2

Heidelberg 1877

Chem. 82 b-2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11355959-0